

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

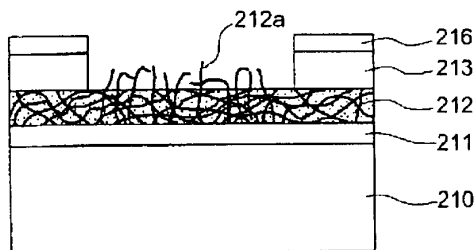
(10) 国際公開番号  
WO 02/41348 A1

- (51) 国際特許分類: H01J 1/304, 9/02 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10094 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本明彦 (OKAMOTO, Akihiko) [JP/JP]. 小沼和夫 (KONUMA, Kazuo) [JP/JP]. 富張美徳 (TOMIHARI, Yoshinori) [JP/JP]. 伊藤文則 (ITO, Fuminori) [JP/JP]. 岡田裕子 (OKADA, Yuko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001年11月19日 (19.11.2001) (72) 発明者: および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本明彦 (OKAMOTO, Akihiko) [JP/JP]. 小沼和夫 (KONUMA, Kazuo) [JP/JP]. 富張美徳 (TOMIHARI, Yoshinori) [JP/JP]. 伊藤文則 (ITO, Fuminori) [JP/JP]. 岡田裕子 (OKADA, Yuko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-352983 2000年11月20日 (20.11.2000) JP (74) 代理人: 稲垣 清, 外 (INAGAKI, Kiyoshi et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松山下町37 林道ビル五階 扶桑特許事務所内 Tokyo (JP).  
特願2000-362396 2000年11月29日 (29.11.2000) JP  
特願2000-386669 2000年12月20日 (20.12.2000) JP (81) 指定国 (国内): KR, US.

[続葉有]

(54) Title: CNT FILM AND FIELD-EMISSION COLD CATHODE COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: CNT膜及びCNT膜を用いた電界放出型冷陰極



(57) Abstract: An emitter manufacturing method comprises the step of forming on a glass substrate (201) a CNT film (212) containing carbon nano-tubes (CNTs) (212a) and constituting an emitter electrode, forming a gate electrode (216) above the CNT film (212) with an insulation film (213) interposed in between, forming gate openings in the gate electrode (216) and the insulation film (213), and orientating the CNTs (212a) upright in the gate opening. The upright orientation causes a uniform and stable emission current to provide good emission characteristics.

(57) 要約:

エミッタの製造方法は、ガラス基板（210）上に、複数のカーボンナノチューブ（CNT）（212a）を含みエミッタ電極を構成するCNT膜（212）を形成し、CNT膜（212）上に絶縁膜（213）を介してゲート電極（216）を形成し、ゲート電極（216）及び絶縁膜（213）に複数のゲート開口を形成し、ゲート開口内のCNT（212a）を直立配向させる工程を含む。直立配向によって、均一で安定な放出電流を発生させ、良好なエミッション特性を得る。

WO 02/41348 A1

WO 02/41348 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## CNT膜及びCNT膜を用いた電界放出型冷陰極

## 5 技術分野

本発明は、フィールド・エミッション・ディスプレイ(以下、FEDとも呼ぶ)等の平面ディスプレイ装置(平面画像表示装置)に使用される電界放出型冷陰極の製造方法に関し、特に、フィルム状のエミッタとしてカーボンナノチューブ(以下、CNTとも呼ぶ)を用いる際に、良好なエミッション特性を発揮できるエミッタを簡便に製造する製造方法に関する。本発明は、更にそのような電界放出型冷陰極に使用されるCNT膜及びその製造法

10 に関する。

## 背景技術

近年、新しい炭素材料であるカーボンナノチューブが、特に電界放出型冷陰極等のエミッタ材料としての応用において期待されている。CNTは、炭素原子が規則的に配列されたグラフェンシートをチューブ状に丸めた中空の円筒形状を有し、外径がナノメートル(nm)オーダーで、長さが0.5～数10 $\mu$ mという極めてアスペクト比が高い微小な物質である。このような形状のCNTでは、先端部分に電界集中が起こり易く、高い放出電流密度が期待できる。また、CNTは、化学的、物理的安定性が高い特性を有するので、

20 動作真空中の残留ガスの吸着やイオン衝撃等に対して安定であることが予想される。

CNTには、単層ナノチューブ及び多層ナノチューブの2種類が存在する。単層ナノチューブは、1枚のグラフェン(単原子層の炭素六角網面)が円筒状に閉じた単原子層厚さのチューブであり、その直径はおよそ2nmである。多層ナノチューブは、円筒状グラフェンが多層に積み重なったもので、その外径が5～50nm、中心空洞の直径が3～10

25 nmである。エミッタとしての使用頻度が高い単層ナノチューブは、炭素棒を電極とするアーク放電によって生成できる。この生成法は、Nature Vol. 354(1991) p. 56-58等の文献

に記載されており、その中に、66, 500 Pa (500 Torr) のヘリウム又はアルゴンガスの雰囲気中で触媒金属として鉄、コバルトやニッケルを添加した炭素棒電極を用いてアーク放電を行う旨の記述がある。

また、CNTをフィルム状に成膜するための転写法が、例えば Science Vol. 268 (1995) の 845 頁及び Science Vol. 270 (1995) の 1179 頁に記載されている。この転写法では、溶液中にCNTを分散させたCNT懸濁液を、0.2  $\mu$ m のポアサイズを有するセラミックフィルタでろ過し、フィルタ上に残留したCNTによる膜の裏面を基板上にプレスした後に、フィルタのみを引き剥がす。これにより、CNTを含む薄膜が基板上に形成される。

上述のように形成されるCNT膜をディスプレイに適用する場合には、電子源としてのカソード（エミッタ）にCNT膜が用いられる。アノード電極及びその近傍に蛍光体が配設された2極管構造では、Appl. Phys. Letters, Volume 72, p. 2912, 1998 に記載されるように、相互に対向するアノード電極とエミッタとの間に例えば300 V の電圧を印加し、アノード電極側の蛍光体にエミッタからの放出電子を当てて励起させ光を放出させることにより、ディスプレイに文字等を表示する。

3極管構造のFEDの一例を図28Aに示す。3極管構造では、電界放出型冷陰極に、CNTを用いたエミッタ112bを使用しており、エミッタ112bとアノード電極124との間にゲート電極125が配設される。ガラス基板110上には、導電性基板又は導電層111が形成され、導電層111上にCNT膜112が堆積され、CNT膜112上に絶縁膜23を介してゲート電極125が形成されている。

更に、ゲート電極125及び絶縁膜23を貫通するゲート開口117によりCNT膜112の一部が露出して、エミッタ112bをなしている。CNT膜112及びゲート電極125等を含むガラス基板110の上方には所定の距離をあけてアノード電極124が配置され、双方の間の空間は真空中に保持される。このような3極管構造では、CNT膜112に負電位を、アノード電極124及びゲート電極125に正電位を夫々印加することにより、ゲート開口117内に露出したエミッタ112bからアノード電極124に向けて電子を放出させることができる。

上記 3 極管構造を用いて F E D 等の平面画像表示装置を製造する場合、C N T 膜上に絶縁膜を形成した後に、エッチング溶液やエッチングガス等を用いて絶縁膜に開口を形成するが、エッチング溶液やエッチングガスの影響で C N T 膜の表面付近で直立する C N T が消失して、良好な電界集中特性が損なわれることがある。

- 5 図 2 8 B に従来 of 製造方法で製造された C N T 膜を示す。この製造方法では、バインダ溶液中に C N T 1 1 2 a を分散させた混合液を基板 1 1 0 表面 of 導電層 1 1 1 上に塗布し、基板 1 1 0 側と C N T 1 1 2 a と of 付着力を高めつつ C N T 膜 1 1 2 を形成する。この方法では、C N T 膜表面 of 殆ど of C N T 1 1 2 a が、バインダ溶液 of 粘性及び表面張力で基板表面に向かって倒れ、或いは、バインダ内に埋没する等で直立状態が損なわれ、低電圧  
10 下 of 均一なエミッション特性 of 実現が極めて困難である。

- バインダは、主に、レジスト、水ガラス、及びアクリル樹脂等 of 絶縁物で構成されることが多く、この絶縁物により C N T 膜 1 1 2 の表面が被覆されると、電子放出時 of 電子 of 表面障壁が実質的に大きくなってエミッション効率が著しく低下する。このため、基板 1 1 0 と C N T 膜 1 1 2 と of 付着力は良好になるものの、C N T 1 1 2 a が直立配向していないエミッタでは、C N T 膜を備えたことによる利点を充分に発揮させることはできない。  
15

#### 発明 of 開示

- 本発明は、上記に鑑み、C N T 膜を用いながら均一で安定な放出電流を発生させ、良好なエミッション特性を得ることができるエミッタ of 製造方法、並びに、そのようなエミッタ  
20 を有する電界放出型冷陰極及び画像表示装置を提供することを目的とする。

本発明は、また、ナノチューブ以外 of 不純物を必要以上に除去するような複雑な C N T 精製工程を無くすことを可能とし、バンドル径増大による電子放出特性 of 劣化を軽減できる C N T 膜を提供すること、及び、良好な電子放出特性を有する C N T 膜 of 製造方法を提供することを目的とする。

- 25 本発明は、更に、ゲート絶縁層及びゲート電極層を充分に平坦化させ、長時間に亘って素子破壊が生じない安定な電子放出特性を有する電界放出型冷陰極、及び、そのような電

界放出型冷陰極を備える画像表示装置を提供することを目的とする。

本発明は、第1の視点において、カーボンナノチューブ（CNT）及び粒子状不純物を含むCNT膜であって、断面及び表面構造におけるCNTと粒子状不純物との面積比が0.5 : 99.5 ~ 40 : 60の範囲に設定されていることを特徴とするCNT膜を提供する。

5 例えば、アーク放電法等でCNTを生成する場合、チャンパ内壁に付着する煤中にはCNTと共に粒子状不純物が存在する。粒子状不純物は500ナノメートル以下でサブナノメートル以上の範囲を示す。本発明者らは、CNT膜の形成時に不要なものとして廃棄される粒子状不純物を充填材として用いれば、従来の有機系バインダ材のみに依存することなく、CNT間の隙間を埋め込んで膜強度を確保した緻密な充填状態を得ることができる  
10 と共に、他のバインダ材を加えて有機バインダ材を使用したとしても、有機バインダ成分が少ないために放出ガスで真空度が損なわれるおそれが極めて少ないという作用効果が得られる点に着目し、鋭意研究を重ね、本発明をなすに至った。上記煤は炭素原料がCNT構造にその原子配列を組み直す高エネルギー過程を経て真空装置内部に形成されているので、その煤に含有される粒子状不純物は形成過程でガスを放出しており、それ以降ガスを  
15 放出しにくい状態となっている。予めガス放出しにくい状態になっている粒子状不純物を廃棄せずに使用することで工程を増やすことなく放出ガスの少ない充填材を得る効果がある。

本発明の第1の視点に係るCNT膜では、粒子状不純物を上記面積比でCNT相互間の隙間を埋め込んだので、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保でき、膜内に  
20 気泡を抱え込むことがない平坦形状が簡便に得られる。また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすることが可能となり、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減することができる。

ここで、前記粒子状不純物が、前記CNTを製造する際に該CNTと共に得られる不純物から成ることが好ましい。この場合、工程が簡便になるとともに、基板との付着力が高く、かつ良好なエミッション特性を有するCNT膜を形成できるという効果を奏すること  
25 ができる。

また、前記粒子状不純物がCNT相互間の隙間を埋め込むバインダ材として機能し、該バインダ材とは別のバインダ材が更に添加されることも好ましい態様である。この場合、基板との付着力が更に、高く、かつ良好なエミッション特性を有するCNT膜を形成することができる。

- 5 好ましくは、前記バインダ材が有機物で構成される。これにより、低温での焼成が可能になり、更に、CNTのパターニングが容易になるという効果を奏することができる。

具体的には、前記有機物を、アクリル、ニトロセルロース、及びポリイミド樹脂の内の少なくとも1つを含む材料で構成することができる。この場合、CNTの基板への固着状態をより確実にすることができる。

- 10 また、CNT相互間の隙間を埋め込む前記粒子状不純物の充填率が70%以上であることが望ましい。この場合には、CNT膜が緻密になるためガスが内部に残存することがなく、また前記CNT膜上に良好な絶縁層を形成可能であるという効果を奏することができる。

- 前記CNT膜が、順次に積層された2層以上の積層膜で構成され、該積層膜の各層におけるCNT、粒子状不純物及びバインダ材の含有比率が夫々別個に設定されていることが好ましい。例えば、3層から成る積層膜の場合に、主に基板に固着する機能が必要な最下層、CNT相互間の隙間を埋め込む機能が必要な中間層、及び、CNT膜から直立するようなCNTを必要とする最上層に対し、夫々最適な状態を形成することが可能になる。

- 20 特に、前記CNT、粒子状不純物及び別のバインダ材の中で、上層ほどCNTの含有比率が高く、下層ほど前記粒子状不純物及び別のバインダ材の含有比率が高いことが望ましい。具体的には、最上層におけるCNTの含有比率を80~90%に、最上層以下の層におけるCNT以外の含有比率を70~80%に、最下層における前記別のバインダ材の含有比率を60~70%に夫々設定することができる。

- ここで、前記CNT膜を用いて電界放出型冷陰極を形成することが好ましい。その場合、  
25 CNT膜と基板との付着力が強く、均一な絶縁層が形成可能であるため、安定で長寿命なエミッション特性を有する電界放出型冷陰極を得ることができる。

本発明は、第２の視点において、前記本発明の第１の視点のＣＮＴ膜を製造する製造方法であって、

前記粒子状不純物から成るバインダ材及び／又は前記別のバインダ材をＣＮＴのエッチングレートよりも速い材料で構成して、前記ＣＮＴ膜をパターニングすることを特徴とするＣＮＴ膜の製造方法を提供する。

本発明の第２の視点に係るＣＮＴ膜の製造方法では、ＣＮＴ膜のパターニングの際に、バインダ材及び／又は別のバインダ材のエッチングレートがＣＮＴよりも速いので、ＣＮＴ膜の除去工程が極めて簡便になる。また、所望の領域のＣＮＴを残存させ該領域以外のＣＮＴ膜を除去する場合に、残存させる領域におけるバインダ材及び／又は別のバインダ材も残存させると、基板に対してＣＮＴ膜をプロセス後も堅固に固着させることができる。

ここで、相互に同じ工程で同時に得られたＣＮＴ及び粒子状不純物を用いることが好ましい。これにより、工程が簡便に強固なＣＮＴを形成できるという効果が得られる。或いは、これに代えて、相互に異なる工程で得られたＣＮＴ及び粒子状不純物を用いることも好ましい態様である。この場合、ＣＮＴ及び粒子状不純物混合比をより正確に制御することができる。

また、本発明は、第３の視点において、チャンバ内で相互に対向する一対の炭素棒を用いてアーク放電を行い、前記チャンバ内の天板、側板及び底板の夫々にＣＮＴ及び粒子状不純物を堆積させ、該堆積物を用いてＣＮＴ膜を製造する製造方法であって、

前記チャンバ内の天板及び側板に夫々堆積した天板堆積物及び側板堆積物を回収し、回収した前記天板堆積物及び側板堆積物の双方を所定の重量比率で混合して混合材料を生成し、該混合材料における前記粒子状不純物を該混合材料中のＣＮＴ相互間の隙間を埋める材料として用いたことを特徴とするＣＮＴ膜の製造方法を提供する。

本発明の第３の視点に係るＣＮＴ膜の製造方法では、天板及び側板から回収した天板堆積物及び側板堆積物を所定の重量比率で混合させ、更にその混合材料における粒子状不純物を該混合材料中のＣＮＴ相互間の隙間を埋める材料として用いたので、有機バインダのみに依存せず機械的膜強度が確保でき、膜内に気泡を抱え込むことがない平坦状のＣＮ



T膜を簡便に得ることができる。また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすることができるので、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減することができる。

具体的には、前記側板堆積物と前記天板堆積物とを用いて、断面及び表面構造におけるCNTと粒子状不純物との面積比が0.5:99.5~40:60の範囲を満たすようにCNTと粒子状不純物との含有量を調整することができる。この場合、CNTと粒子状不純物との面積比を0.5:99.5~40:60の範囲に設定してCNT相互間の隙間を埋め込むことにより、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度を確保することができると共に、膜内に気泡を抱え込むことのない平坦形状が簡便に得られる。

- 10 ここで、前記CNT膜の製造方法で製造されたCNT膜を用いることにより、CNT膜と基板との付着力が強く、均一な絶縁層が形成可能であるため、安定で長寿命なエミッション特性を有する電界放出型冷陰極を得ることができる。その場合、CNT膜がCNT及び粒子状不純物を含有する電子放出面を構成し、該電子放出面には500nmを超える粒径の粒子状不純物は含まれないように構成することができる。また、電子放出面に500
- 15 nm以下の粒径の粒子状不純物を用いることにより平坦な表面が得られ、良好なエミッション効果を奏する電界放出型冷陰極を得ることができる。

- また、側板堆積物に対する天板堆積物の混合比率を50%以下にしたCNT膜を形成することにより、電界放出型画像表示装置（平面画像表示装置）に好適に使用できる電界放出型冷陰極を得ることができる。このような電子放出型冷陰極を用いた電界放出型画像表示装置は、高画質で均一な表示ができ、歩留まりも良好になる。
- 20

本発明は、第4の視点において、基板上に、複数のカーボンナノチューブ（CNT）を含むエミッタを構成するCNT膜を形成し、

前記CNT膜表面のCNTを直立配向させることを特徴とするエミッタの製造方法を提供する。

- 25 本発明における「直立」という語句は、CNT膜におけるCNTの先端部分が基板における法線に対して50度以下の角度をもつことを意味する。なお、電界印加による静電力

により直立配向は促進されるが、本発明で言う直立配向は「促進後の状態」である。また、本発明における「横倒し配列」という語句は、CNTが液体の表面張力等により基板に沿って倒れた配列状態を意味する。

本発明第4の視点のエミッタの製造方法では、CNTを直立配向させるので、CNT膜を備えたことによる利点を十分に発揮させ、均一で安定な放出電流を発生させて良好なエミッション特性を得ることが可能になる。また、前記CNTの直立配向工程では、前記CNT膜上に粘着シートを付着させ、次いで該粘着シートを引き剥がすことによってCNTを直立配向させることが好ましい。これにより、粘着シートを用いた極めて簡単な工程によって、CNTの直立配向を得ることができる。

10 本発明の第4の視点の好ましいエミッタの製造方法は、前記CNTの直立配向工程に先立って、前記CNT膜上に絶縁膜を介して電極を形成する工程と、前記電極及び絶縁膜に複数の開口を形成する工程とを含み、前記CNTの直立配向工程では前記開口内のCNTを直立配向させることを特徴とする。

この場合、開口内においてCNTを直立配向させるので、CNT膜を備えたことによる利点を十分に発揮させ、均一で安定な放出電流を発生させて良好なエミッション特性を得ることができる。

また、前記直立配向工程が、前記開口内に粘着シートを進入させ、次いで該粘着部分を引き剥がす工程を含むことが好ましい。これにより、特に電極の開口の孔径が小さい場合でも、前記電極上に当てた粘着シートを押し付けその粘着部分を開口内に進入させ、粘着部分をCNT膜表面に接触させた粘着シートを引き剥がすだけで、CNTを容易に直立配向させることができる。

また、前記絶縁膜及び電極の形成工程に先立って前記CNT膜表面のCNTを直立配向させ、且つ、該CNT膜上に微粒子を含んだカバー膜を形成する工程を有し、前記直立配向工程が、前記開口内に粘着シートを進入させ、次いで該粘着シートを引き剥がして前記カバー膜の少なくとも一部を除去する工程を含むことも好ましい態様である。これにより、前記電極の開口の孔径が小さい場合でも、前記電極上に当てた粘着シートを押し付けその

粘着部分を開口内に進入させ、粘着部分をカバー膜表面に接触させた後に引き剥がすだけで、カバー膜の露出部分の一部を除去し、直立配向状態のCNTを得ることができる。

更に、前記粘着シートで直立配向させる工程が減圧下で実施されることが好ましい。この場合、粘着シートを開口内に無理なく容易に進入させることができるので、開口内のCNT膜表面のCNTの直立配向処理がより簡単になる。また、前記粘着シートが通気性を有する際にも、粘着シートを開口内に容易に進入させることができる。

前記粘着シートの表面には、前記複数の開口に進入する粘着性凸部が形成されていることが好ましい。この場合、前記電極上に粘着シートをローラ等で押し付けることにより、粘着性凸部をその対応する開口に容易に進入させ、開口内の特に周面側のCNT膜表面に直立配向処理を施すことができる。更に、前記粘着性凸部が、前記複数の開口より小さく配列されていれば、粘着性凸部の開口への進入がより確実になる。

前記粘着シートの粘着力は、前記エミッタの前記基板に対する粘着力より小さいことが好ましく、その場合、押し付けた粘着性凸部を引き剥がすとき、エミッタに損傷を与えることがない。具体的には、粘着シートの粘着力は $0.002\text{ N/mm}$ を超え且つ $0.2\text{ N/mm}$ 未満に設定できる。

本発明は、第5の視点において、基板上に、複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むエミッタを構成するCNT膜を形成し、

前記CNT膜のCNTを直立配向させ、該直立配向させたCNT膜上に金属保護膜を形成し、

前記金属保護膜を含む基板全体をエッチング溶液中に浸漬させて前記金属保護膜を除去することを特徴とするエミッタの製造方法を提供する。

本発明第5の視点のエミッタの製造方法では、金属保護膜によりCNTを直立配向状態のまま保持するので、その後の絶縁膜や電極の成膜処理が簡便になり、また、エッチング溶液中で金属保護膜を除去するだけで直立配向状態のCNTを現し、エミッタとして形成できる。

本発明の第5の視点の好ましいエミッタの製造方法は、前記金属保護膜の除去工程に先

立って、前記金属保護膜上に絶縁膜を介して電極を形成する工程と、前記電極及び絶縁膜に複数の開口を形成する工程とを含み、前記金属保護膜の除去工程では前記開口内の金属保護膜をエッチング除去することを特徴とする。この場合、複数の開口内にエミッタが形成される構成においても、金属保護膜でCNTを直立配向状態のまま保持することにより、  
5 その後の絶縁膜や電極の成膜処理を簡便にしながら、金属保護膜をエッチング除去するだけの工程で直立配向状態のCNTを得ることができる。

或いは、上記に代えて、前記金属保護膜の除去工程に後続して、前記開口内に露出する前記CNT膜を液面下に維持しつつ前記エッチング液を水に置換する工程と、前記水を凍結させてから昇華させ前記CNT膜における直立配向状態のCNTを乾燥させる工程とを  
10 有することも好ましい態様である。

この場合、粘着シートを使用できないほど電極の開口の孔径が小さい場合でも、開口の形成後に金属保護膜をエッチング除去し、水を液相を経由させずに昇華させCNT膜を乾燥させることにより、起立状態のCNTを水の表面張力で横倒し配列にすることなく、直立状態のまま開口内に露出できる。しかも、開口から露出したCNT膜を液面下に保持し  
15 たままでエッチング液を水に置換するので、露出したCNTを空気に接触させることなく次工程に移行できる。

或いは、上記に代えて、前記金属保護膜の除去工程に後続して、前記開口内に露出する前記CNT膜を液面下に維持しつつ前記エッチング液を超臨界流体に置換する工程と、前記超臨界流体を超臨界状態に転移させて除去し前記CNT膜を乾燥させる工程とを有する  
20 ことも好ましい態様である。

この場合、前記電極の開口の孔径が極めて小さい場合でも、開口の形成後に金属保護膜をエッチング除去し、超臨界流体を超臨界状態に転移させて除去しCNT膜を乾燥させるので、起立状態で露出したCNTを表面張力で横倒し配列にすることなく、直立状態のまま開口内に露出できる。なお、超臨界流体として、液体状態の $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、キセ  
25 ノン及び $\text{SF}_6$ の内の少なくとも1つを使用することができる。

或いは、前記金属保護膜の除去工程に後続して、前記開口内に露出する前記CNT膜を

液面下に維持しつつ前記エッチング液を、該エッチング液より表面張力が小さい溶液に置換してから前記CNT膜を乾燥させることも好ましい態様である。

これにより、前記電極の開口の孔径が極めて小さい場合でも、開口の形成後に金属保護膜をエッチング除去してから、エッチング液より表面張力が小さい溶液を除去してCNT  
5 膜を乾燥させるので、起立状態のCNTを表面張力で横倒し配列にすることなく開口内に露出させることができる。

前記乾燥工程が、一定の圧力及び／又は一定の温度のもとで実施されることが好ましい。この場合、CNTの良好な直立配向状態を変化させることなくCNT膜を乾燥できる。

本発明は、第6の視点において、複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むCNT  
10 膜を用いて電極を製造する製造方法において、

前記CNT膜を所定の溶液で濡らしてCNTを横倒し配列させた後に前記CNT膜上に所定膜を形成することを特徴とするエミッタの製造方法を提供する。

数 $\mu\text{m}$ 以下のCNTをCNT膜表面で直立配向させ、その後の工程でCNT膜上に成膜する場合に、例えばバインダを含む溶剤を塗布してもCNT膜に溶剤が馴染まず、全面に  
15 良好に塗布できないことがある。或いは、全面に塗布できても微小な気泡が溶け込んで、バインダ溶剤の除去後に焼成したバインダ層に、気泡や表面の凹凸が生じることがある。しかし、本発明の第6の視点のエミッタの製造方法によると、少なくとも後続の所定膜形成工程を行う間、CNT膜のCNTが横倒し配列になるので、CNT膜上への良好な成膜処理が実現する。

20 また、前記エミッタの製造方法で製造されたエミッタを電界放出型冷陰極に適用することにより、エミッション特性が良好な構造が得られる。更に、このような電界放出型冷陰極を平面画像表示装置に適用することにより、エミッション特性が良好な平面画像表示装置を得ることができる。

本発明は、第7の視点において、1つの画素の面積が $S(\text{cm}^2)$ である平面画像表示装  
25 置において、

直立配向したCNTの数密度が $1/S(\text{個}/\text{cm}^2)$ 以上であることを特徴とする平面画

像表示装置を提供する。

本発明の第7の視点の平面画像表示装置によると、直立配向したCNTを用いた均一で高精細な表示装置構造を得ることができる。

本発明は、第8の視点において、基板上に形成され複数のカーボンナノチューブ（CNT）を含みエミッタを構成するCNT層と、夫々が該CNT層上に順次に形成され双方を貫通する開口から前記CNT層の表面を露出させるゲート絶縁層及びゲート電極層とを備え、前記エミッタ及びゲート電極層の夫々に電圧を印加して前記エミッタ表面から電子を放出させる電界放出型冷陰極において、

前記ゲート絶縁層が、順次に積層された2層以上の多層絶縁層によって構成されることを特徴とする電界放出型冷陰極を提供する。

本発明の第8の視点の電界放出型冷陰極では、ゲート絶縁層が組成の異なる2層以上の多層絶縁層から成るので、絶縁層及びゲート電極層が十分に平坦化され、ゲート電極層とCNT層との間の良好な絶縁性が確保でき、これにより、長時間に亘って素子破壊が生じない安定な電子放出特性を得ることができる。

ここで、前記CNT層とゲート絶縁層との間に更に中間層が形成されていることが好ましい。この場合、中間層は絶縁層とのぬれ性を高めるとともに、付着力を向上させることができる。

また、前記CNT層直上の絶縁層が $0.2\mu\text{m}$ 以上且つ $2\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有することも好ましい態様である。この場合、絶縁層中に欠陥を導入させることなく平坦化を実現することができる。

好ましくは、前記多層絶縁層中の少なくとも1層の開口の径が、前記ゲート電極層における前記開口の径よりも大きい。この場合、CNT層とゲート電極との絶縁特性を向上させ、絶縁破壊を抑制することができる。

本発明は、第9の視点において、前記電界放出型冷陰極を用いたことを特徴とする平面画像表示装置を提供する。この場合、エミッション特性が良好な平面画像表示装置を得ることができる。

本発明は、第10の視点において、基板上に、導電層と、複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むCNT層と、順次に積層された少なくとも2層以上の絶縁層から成るゲート絶縁層と、ゲート電極層とをこの順に形成し、

前記ゲート電極層及びゲート絶縁層をエッチング除去して開口を形成し、該開口から前記CNT層の表面を露出させてエミッタに形成することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法を提供する。

本発明の第10の視点の電界放出型冷陰極の製造方法では、ゲート絶縁層が2層以上の積層絶縁層から成るので、絶縁層及びゲート電極層を十分に平坦化させ、これにより、長時間に亘って素子破壊が生じない安定な電子放出特性を有する電界放出型冷陰極を得ることができ

また、前記CNT層とゲート絶縁層との間に中間層を形成する工程を更に含むことが好ましい。この場合、中間層は絶縁層とのぬれ性を高めるとともに、付着力を向上させることができる。

具体的には、前記CNT層直上の絶縁層を $0.2\mu\text{m}$ 以上且つ $2\mu\text{m}$ 以下の厚みの塗布膜で構成することができる。この場合、絶縁層中に欠陥を導入させることなく平坦化を実現することができる。

また、前記塗布膜がSOG (Spin on Glass) から成ることが好ましい。この場合、低粘性でしかもCNTとの濡れ性が良好な、CNT層直上の絶縁層を形成することができる。

更に、前記ゲート絶縁層における少なくとも1層の絶縁層の開口径を前記ゲート電極層の開口径よりも大きく形成することが好ましい。この場合、CNT層とゲート電極との絶縁特性を向上させ、絶縁破壊を抑制することができる。

本発明は、第11の視点において、前記電界放出型冷陰極の製造方法によって形成された電界放出型冷陰極を備えることを特徴とする平面画像表示装置を提供する。

本発明は、第11の視点の平面画像表示装置では、上述のように形成した電界放出型冷陰極が適用されたので、良好なエミッション特性を得ることができる。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 実施形態例に係る製造方法で製造された CNT 膜をエミッタに適  
用した FED を有する平面画像表示装置を示す斜視図である。

図 2 A ~ 2 D は、第 1 実施形態例における FED の製造プロセスの各工程段階を順次に  
5 示す、一部断面した斜視図である。

図 3 は、図 2 の製造プロセスを示すフローチャートである。

図 4 は、FED の断面構造をより詳細に示す断面図である。

図 5 は、アーク放電装置を示す断面図である。

図 6 は、アーク放電による生成法を示すフローチャートである。

10 図 7 A ~ 7 C は、真空チャンバ内に堆積する生成粉末の典型的な形状を示す図であり、  
図 7 A は天板堆積物を、図 7 B は側板堆積物を、図 7 C は底板堆積物を夫々示す。

図 8 A ~ 8 C は、図 6 の CNT 膜形成工程で形成された CNT 膜の拡大形状を示す図で  
あり、図 8 A は天板堆積物を 100 % 使用した場合、図 8 B は天板堆積物 30 % と側板堆  
積物 70 % とを混合させて使用した場合、図 8 C は側板堆積物を 100 % 使用した場合を  
15 夫々示す。

図 9 は、本発明の第 1 の実施形態例の製造方法で製造された CNT 膜をエミッタに用い  
た際の電子放出特性を蛍光スクリーンで測定する際の状態を示す断面図である。

図 10 は、図 9 の測定で求めた電界と電流密度との相関関係を示すグラフ図である。

図 11 は、天板堆積物比率を測定した際の混合比率依存性を示すグラフである。

20 図 12 は、ガラス基板上に堆積した CNT 膜をスライスした状態を示す斜視図である。

図 13 は、天板堆積物の比率と充填率との関係を示すグラフ図である。

図 14 は、本発明の第 2 実施形態例の製造方法における成膜工程を示す断面図である。

図 15 は、本発明の第 3 実施形態例の製造方法における、CNT 膜をパターニングする  
状態を示す断面図である。

25 図 16 A ~ 16 G は、本発明の第 4 実施形態例の製造方法であって、平面画像表示装置  
に使用する電界放出型冷陰極を製造する製造方法における工程を順次に示す断面図である。



図 17 A ~ 17 C は、CNT 膜を直立配向させる工程を順次に示す断面図である。

図 18 A ~ 18 D は、本発明の第 5 実施形態例に係る製造方法の工程段階を順次に示す断面図である。

図 19 A ~ 19 H は、本発明の第 6 実施形態例の製造方法の工程段階を順次に示す断面図である。

図 20 は、純水の固相、液相及び気相における圧力と温度との相関関係を示すグラフである。

図 21 A ~ 21 C は、本発明の第 7 実施形態例に係る製造方法の工程段階を順次に示す断面図。

図 22 は、エミッションサイト数密度における粘着シートの粘着力依存性を示すグラフ図である。

図 23 は、本発明の第 8 実施形態例で製造された CNT を示す斜視図である。

図 24 A ~ 24 F は、本発明の第 8 実施形態例に係る製造方法の工程段階を順次に示す断面図である。

図 24 G は、第 8 実施形態例の製造方法で製造された電界放出型冷陰極を詳細に示す断面図である。

図 25 A ~ 25 G は、本発明の第 9 実施形態例に係る製造方法の工程段階を順次に示す断面図である。

図 26 は、本発明の第 10 実施形態例に係る製造方法で製造された電界放出型冷陰極の断面構造図である。

図 27 は、本発明の第 11 実施形態例に係る製造方法で製造された電界放出型冷陰極の断面構造図である。

図 28 A は、従来の 3 極管構造の一例を模式的に示す断面図である。

図 28 B は、従来の方法で製造された CNT 膜の断面図である。

図 29 は、従来の電界放出型冷陰極の問題点を示す断面図である。

図 30 は、従来の電界放出型冷陰極の問題点を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照し、本発明の実施形態例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。図 1 は、本発明の第 1 実施形態例に係る製造方法で製造された CNT 膜をエミッタに適用した FED 等の平面画像表示装置を示す斜視図である。

- 5 平面画像表示装置は、ガラス基板 110 上に、図 1 の左右方向に相互に平行に延在する複数の帯状の導電層 111 を有している。各導電層 111 上には夫々、同じ幅の CNT 膜 112 が堆積されてカソード（エミッタ）ライン 115 が形成されている。また、CNT 膜 112 を含むガラス基板 110 の全面を覆うように、SOG（Spin On Glass）、若しくは、ポリイミド、アクリル樹脂等が滴下・塗布（スピンコート）されてゲート絶縁膜 113 が形成されている。

ゲート絶縁膜 113 上には、帯状のゲート電極 116 がカソードライン 115 と直交する方向に且つ相互に平行に延在してゲートラインをなしている。カソードライン 115 とゲートラインとの交差部分には、電子放出部を構成する所定径のゲート開口 117 が形成されており、このゲート開口 117 に露出する CNT 膜 112 がエミッタを構成する。

- 15 電子放出部が形成された上記ガラス基板 110 の上方には、RGB（赤、緑、青）の蛍光体が塗布されたアノードパネル（図 28 に示す 124）が、ガラス基板 110 と所定の間隔をあけて対向して配置されている。これにより、カソードライン 115 及びゲートラインに選択的に電圧を印加することによって表示動作を行う平面画像表示装置が構成される。また、ガラス基板 110 とアノードパネルとの間の空間は、真空に保持される。

- 20 図 2A～2D は、本発明の第 1 実施形態例の FED の製造プロセスを示し、図 3 は、その製造方法のフローチャートである。

まず、ステップ S1 では、ガラス基板 110 上に導電層 111 を介して CNT 膜 112 を堆積する（図 2A）。次いで、ステップ S2 で、CNT 膜 112 上に絶縁膜形成液をスピンコートした後に、焼きしめを行ってゲート絶縁膜 113 を形成する（図 2B）。

- 25 引き続き、ステップ S3 で、目合わせ露光と現像とを実施するパターンニングにより、ゲート開口（エミッタホール）117 を形成する（図 2C）。更に、ステップ S4 で、ゲート

開口 1 1 7 が形成されたゲート絶縁膜 1 1 3 上にメタル配線を施して、ゲート電極 1 1 6 に形成する (図 2 D)。これにより、CNT 膜を用いた FED の電界放出型冷陰極 (カソードパネル) が完成する。

図 2 A において CNT 膜 1 1 2 が凹凸状となり、或いは、CNT 間の隙間が多く存在する場合には、図 2 B に示したスピコート工程で、次のような問題が発生することがある。  
ゲート絶縁膜 1 1 3 の表面が凹凸状に形成されると、スピコーティングされる絶縁膜液体材料が均一に延びることができず、完成時のゲート絶縁膜 1 1 3 の膜厚が不均一になる。また、表面の凹凸や CNT の隙間に気泡 1 3 6 が溜まって絶縁膜液体材料中に拡散し、気泡 1 3 6 を含んだゲート絶縁膜 1 1 3 が形成されることになる。この場合に、良好な絶縁特性が損なわれ、機械的強度も低下することになる。

また、CNT 膜 1 1 2 を導電層 1 1 1 上に形成する際に、有機バインダを含有しなければ CNT 膜 1 1 2 の強度を十分に確保できないが、その場合には、有機バインダから放出するガスにより、完成後の FED における真空度が損なわれるおそれがある。更に、ベーキングを施すことでガラス基板上に CNT 膜を固定する際には、ベーキングによって、CNT 膜に含浸する有機バインダ成分が焼失し、膜成分として残存しないため、これによる体積減少で CNT 膜 1 1 2 表面が凹凸化し、又は CNT 間に隙間が発生する等の問題が発生し、平坦状の CNT 膜の形成が困難になる。

図 4 に、FED の断面構造をより詳細に示す。FED は、ガラス基板 1 1 0 上に、導電層 1 1 1 (カソード電極) と電子放出源としての CNT 膜 1 1 2 とをこの順に有する。CNT 膜 1 1 2 上方には、厚み 20  $\mu$ m 程度のゲート絶縁膜 1 1 3 を介してゲート電極 1 1 6 が形成されている。ゲート電極 1 1 6 及びゲート絶縁膜 1 1 3 には、所定のエッチング工程で円柱状に貫通されたゲート開口 1 1 7 が形成されており、ゲート開口 1 1 7 底面における CNT 膜 1 1 2 表面には、直立配向した CNT 1 1 2 a が存在し、この CNT 1 1 2 a から電子が放出される。ここで、「直立配向」とは、CNT 膜 1 1 2 における CNT 1 1 2 a の先端部分がガラス基板 1 1 0 における法線に対して 50 度以下の角度で配向された状態を示す。

CNT膜112内に、CNTの生成時に混入した大粒不純物114がある場合には次のような問題が生じる。この大粒不純物114が数 $\mu\text{m}$ を超える粒径を有するような場合には、CNT膜112表面の凹凸形状化を招く。この凹凸形状がゲート開口117内に出現した場合には、CNT膜112表面の電位分布が歪むことになる。

5 例えば、ゲート電極116に30V、導電層111を含むエミッタ112に0V、ゲート電極116上に設けられたアノード電極に1KVの電圧を夫々印加した場合、図4に示すように等電位面118が発生する。この際に、大粒不純物114が表面に存在するCNT膜112表面では、等電位面118が大きく歪む。

図4におけるゲート開口117内の左端側では、大粒不純物114が存在するため、その分だけゲート絶縁膜113が薄くなり、或いは、大粒不純物114の突出形状により電界が異常に集中する現象が発生し、ゲート電極116と導電層111との間の絶縁耐性が低下する。また、大粒不純物114の影響でゲート電極116が持ち上げられたような構造では、ゲート電極116と直立配向のCNT112aとの距離が必要以上に離れ、電子放出が困難になり、電子軌跡119が歪むという問題が生じる。FEDでは、各電子放出  
10 構造から均一に電子放出することが期待されるが、大粒不純物114が存在すると、均一性が失われることになる。

上記問題点を解消する、本実施形態例に係るCNT膜のCNTを生成するためのアーク放電装置を説明する。図5は、このアーク放電装置を示す断面図である。

アーク放電装置120は、水冷されるシールド板を成す真空チャンバ121と、真空チャンバ121の外側を覆う箱体122とを備えている。真空チャンバ121は、相互に対向する矩形状の天板121a及び底板121cと、上下端部が夫々天板121a及び底板121cの各辺に接合される4つの側板121bとで略立方体状に構成される。なお、真空チャンバ121は、略立方体状に限らず、略円筒形状に構成されても良い。

真空チャンバ121の側板121bの一部を貫通する孔121dと、各孔121dに対応する箱体122の側面に形成された孔126とには、真空チャンバ121の内方に先端部を突出させた炭素棒129a、129bの各後端部をクランプした放電電極130a、  
25

130bが嵌合される。炭素棒129a、129bは、所定の触媒金属が含有されており、各先端部が所定の距離をあけて対向した状態で保持される。放電電極130a、130bと孔126内周面との間にはシーリング部材127が嵌め込まれ、これにより箱体122内方が大気と遮断されている。放電電極130a、130bは夫々リード線131を介して、矩形波方式のアーク放電電源132に接続されている。

次に、アーク放電装置120を用いたCNTの生成法について具体的に説明する。図6は、この生成法を示すフローチャートである。まず、ステップS11では、真空チャンバ121内を排気して $1 \times 10^{-1}$  Pa以下の圧力に保持した後、真空チャンバ121内にヘリウム(He)ガスを導入して $6.7 \times 10^5$  Paの圧力に保持する。更に、この圧力下で、アーク放電電源32から放電電極130a及び130bに矩形波を印加し、炭素棒129a、129bの各先端部間でアーク放電を発生させる。この際に、真空チャンバ121内では、Heガスによる対流が生じている。

アーク放電によって炭素棒129a、129bの各先端が高温に加熱されると、炭素棒129a、129b自身の炭素と、炭素棒129a、129bに微量含有する金属不純物(触媒金属)とが昇華して、Heガスによる対流に乗り真空チャンバ121内方で煙状に舞い上がる。つまり、アーク放電による昇華と昇華したガス分子とがHe分子に衝突して急冷されて結晶化することで、CNT、種々の炭素系粒子、及び、炭素と後述の粒子状不純物との化合物や混合物が生成される。また、金属不純物の含有率は、炭素を100%とする際の重量比で、ニッケル(Ni)が5%、及びイットリウム(Y)が5%である。

煙状のCNT等が真空チャンバ121内面に到達すると、天板121a、側板121b及び底板121cの夫々に煤状に固着して堆積する。この際に、天板121a、側板121b及び底板121cでは、堆積する結晶の種類や形状が夫々に異なる。ステップS12では、真空チャンバ121内における天板121aに堆積した生成粉末(以下、天板堆積物と呼ぶ)と、側板121bに堆積した生成粉末(以下、側板堆積物と呼ぶ)とを回収する。この際に、底板121cに堆積する生成粉末(以下、底板堆積物と呼ぶ)は、回収しても使用せずに廃棄する。

例えば、アーク放電法で10分間放電させると、天板堆積物と側板堆積物とを合わせて1グラムの堆積物を回収することができる。天板堆積物と側板堆積物との重量比率は、およそ30 : 70であることが多い。ステップS13では、天板堆積物と側板堆積物とを30 : 70等の重量比で混合させた混合粉末を作製する。この混合処理は、混合ミキサーを用いて乾式で混ぜ合わせる。また、15分間で1グラムの堆積物が得られるように炭素棒129a、129b間の距離を調整すると、天板堆積物と側板堆積物との重量比率が40 : 60にできる。

次いで、ステップS14では、混合粉末1 : エタノール200の重量比で、混合液を生成する。つまり、混合粉末1グラムに対してエタノール200グラムを用意し、このエタノール中に混合粉末を混ぜ込む。この場合、粉末は溶解しないが、極めて微細な粒子なのでエタノール中にはほぼ均一に分散する。

更に、ステップS15では、ステップS13で作製した混合粉末を用いてCNT膜112を形成する。ここで、アクリル等の有機バインダを混合させて膜強度を高め、或いは、有機バインダによりガラス基板110との付着率を高めることができる。また、有機バインダを全く使用しない場合でも、CNTと粒子状不純物との分子間力で基板に固着することが可能である。基板の表面に凹凸をつけることで表面積を増やすことで有機バインダがある場合でもない場合でもその付着率を向上させることができる。

図7A~7Cは、真空チャンバ内に堆積する生成粉末の典型的な形状を示す。図7Aに示されるように、天板堆積物では、金属微粒子の周りを亀の子結合の炭素ネットワークが取り囲んだ形状を有する粒子状不純物112cが観察される。この粒子状不純物112cからは単層のCNT112aが生えている。CNT112aは、髪の毛のように細長く、複数本が束ねられたバンドル状態にされることが多く、また複数本生えている場合もある。天板堆積物中には、CNT112aと離れた位置にある粒子状不純物112dと、CNT112aに固着する粒子状不純物112eも観察される。ここで、天板堆積物にエタノールを添加し、ガラスに液滴して電子顕微鏡で観察した。その場合のCNT112aと粒子状不純物との存在割合は、面積比でおよそ80 : 20であった。

図 7 B に示されるように、側板堆積物は、内容的には天板堆積物とほぼ同様であるが、側板堆積物では、CNT 1 1 2 a の存在割合が、天板堆積物に比して少なく、面積比で全体の約 0.5 % であった。

図 7 C に示されるように、底板堆積物は、上記天板堆積物及び側板堆積物における堆積物の種類に加えて、数  $\mu\text{m}$  以上の粒径を有する大粒不純物 1 1 4 が観察された。

図 8 A ~ 8 C を参照すると、図 6 のステップ S 1 5 における CNT 膜形成工程で形成された CNT 膜の拡大形状が模式的に示されている。図 8 A は天板堆積物を 100 % 使用した場合、図 8 B は天板堆積物 30 % と側板堆積物 70 % とを混合させて使用した場合、図 8 C は側板堆積物を 100 % 使用した場合を夫々示す。

10 天板堆積物と側板堆積物との混合重量比率と、CNT 層の断面を電子顕微鏡で観察した際の面積比とを測定したところ、以下の結果が得られた。つまり、

①天板堆積物：側板堆積物の重量比が 0 : 100 のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は 0.5 : 99.5、

②天板堆積物：側板堆積物の重量比が 10 : 90 のとき、CNT：粒子状不純物の面積比  
15 は 10 : 90、

③天板堆積物：側板堆積物の重量比が 30 : 70 のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は 25 : 75、

④天板堆積物：側板堆積物の重量比が 50 : 50 のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は 40 : 60、

20 ⑤天板堆積物：側板堆積物の重量比が 100 : 0 のとき、CNT：粒子状不純物の面積比は 80 : 20 であった。

直径平均 30 nm の粒子状不純物での電子顕微鏡下観察での CNT と粒子状不純物の面積比が 40 : 60 の場合、体積比は 2 : 98 程度で有ることがわかった。また、0.5 : 99.5 の場合、体積比は  $1 \times 10^{-7} : 1$  となる。CNT と粒子状不純物との体積比  $V_R$   
25 は、電子顕微鏡下 (視野  $1.2 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ ) で撮影した CNT と粒子状不純物との面積を夫々  $S(\text{CNT}) \text{ nm}^2$ 、 $S(\text{NP}) \text{ nm}^2$  とすると、CNT の平均直径  $D_n \text{ nm}$  と  $S(\text{CNT})$

とに比例し、 $S(NP)$  の 1.5 乗に反比例することがわかった。つまり、係数  $K$  を  $K = 1.02$  とすると、体積比  $VR$  は、

$$VR = K \times D_n \times S(CNT) / S(NP)^{1.5}$$

である。従って、 $CNT$  の平均太さがわかると、上式により、体積比に換算することができる。

本実施形態例に係る  $CNT$  膜は、断面及び表面構造における  $CNT$  と粒子状不純物との面積比を 0.5 : 99.5 ~ 40 : 60 の範囲に設定することが望ましい。この場合、 $CNT$  と粒子状不純物との面積比を 0.5 : 99.5 ~ 40 : 60 の範囲に設定して  $CNT$  相互間の隙間を埋め込むことにより、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度を確保することができると共に、膜内に気泡を抱え込むことない平坦形状が簡便に得られる。また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑な  $CNT$  精製工程を無くすことが可能となり、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減することができる。

図 8 A に示すように、天板堆積物を 100 % 使用した場合には、粒子状不純物に対して  $CNT$  の割合が相対的に多いため、より多くの  $CNT$  が導電層 111 から垂直方向に直立配向する ( $CNT$  112 a)。また、膜中には横倒しの配向状態になった  $CNT$  112 b、及び  $CNT$  同士が癒着し、バンドル径が増加した  $CNT$  も観察される。ここで、「横倒し」とは、ガラス基板 110 (図 1 参照) に沿って倒れた状態を意味する。 $CNT$  を使用した電子放出源としてエミッタを構成する場合に、直立配向の姿勢が最も電界集中し易く、電子放出源として良好に機能するので、直立配向の  $CNT$  112 a が如何に多いかが重要である。図中 “A” は  $CNT$  膜 112 の平均膜厚を示す。

図 8 B に示すように、天板堆積物 30 % と側板堆積物 70 % とを混合させて使用した場合には、図 8 A と比較して、直立配向の  $CNT$  112 a が若干少ないが、癒着した  $CNT$  はほとんど見られない。また、 $CNT$  の周りには粒子状不純物 112 e や 112 d が付着した形状を示す。

図 8 C に示すように、側板堆積物を 100 % 使用した場合には、直立配向の  $CNT$  112 a が極めて少なく、逆に、粒子状不純物 112 c、112 d、112 e が増大している。



上記実施形態例では、従来の手法と比較して、複雑なCNTの精製工程を行わないため、精製工程中もしくは膜形成時のCNTのバンドル化を抑制することができる。また、従来の不要な構成物として排除していたCNT製造過程で混入する粒子状不純物の混入量を積極的に制御することで隣接CNT間の接触を少なくし、バンドル化を抑制することができる。

5 すなわち、バンドル径増大によるエミッション特性の劣化を軽減することができる。

具体的には、図8Aに示すように、CNTを取り巻く粒子状不純物112eと112dとがCNTに対して相対的に少ないため、CNT同士が付着しやすく、バンドル径が増大しやすい。しかし、図8Bでは、CNTを取り巻く粒子状不純物が適度に存在するため、隣接するCNTは粒子状不純物が障害になり、接触しにくい。従って、バンドル径の増大  
10 は抑制される。

更に、CNTと粒子状不純物との混合比を所望の値に制御することで、CNT膜表面に存在するCNT先端部の間隔（密度）を制御することができる。従来、エミッタ形成前に用いられる精製工程では、ナノチューブ以外の不純物を排除していた。これは、ナノチューブの高純度化を実現する上で効果的であるが、ナノチューブ膜表面の単位面積に占める  
15 ナノチューブの割合が増大し、隣接するナノチューブ先端部の間隔が密になる。精製工程を経てCNT膜表面に突出する隣接CNTの間隔は、およそ1 $\mu$ m以下になる。一方、CNT中に粒子状不純物を配合した場合、すなわち、図8Aではその間隔は2 $\mu$ m、図8Bは4 $\mu$ m、図8Cでは20 $\mu$ mとなる。

図9は、上記実施形態例の製造方法で得られたCNT膜をエミッタに用いた際の電子放出特性を蛍光スクリーン133で測定する際の状態を示す図である。この測定時、膜厚L1のCNT膜112の下部に位置する導電層111（カソード電極）と、対向する蛍光スクリーン133との間の距離L2を1mmに設定し、真空中で、電源37から導電層111に負の電圧を、蛍光スクリーン133に正の電圧を夫々印加した。この際に、直立配向のCNT112aから電子が軌跡135のように放出された。蛍光スクリーン133と導  
20 電層111との間に流れる電流を電流計36で測定した。

図10は、図9の測定で求めた電界と電流密度との相関関係を示すグラフ図である。グ

ラフの結果は、蛍光スクリーン 1 3 3 と導電層 1 1 1 との間の距離  $L_2$  と、電界印加電圧とから求めた。電流密度は、CNT 膜 1 1 2 の面積をエミッタ面積として、電流計 1 3 9 で得られた電流をこの面積で割ることによって求めた。

図 1 0 では、天板堆積物と側板堆積物との混合重量比率を 3 0 : 7 0 にした CNT 膜 1 1 2、つまり、天板比率 3 0 % の CNT 膜 1 1 2 を用いた結果をグラフ A、天板堆積物を含まない側板堆積物 1 0 0 % の CNT 膜 1 1 2 を用いた結果をグラフ B、天板堆積物 1 0 0 % を用いて形成した CNT 膜 1 1 2 を用いた結果をグラフ C で夫々示した。測定の結果、グラフ A が、最も低い電界で電子を放出し、また、同じ電界では最も高い電流密度の電子を放出した。グラフ A ~ C の各 CNT 膜 1 1 2 に関して  $2 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度が得られる電界は、夫々、 $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、及び、 $2.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  であった。

図 1 1 は、天板堆積物比率を 1 0 % 刻みで測定した際の混合比率依存性を示すグラフである。グラフでは、天板堆積物比率 3 0 % のときが最も低い  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  の電子放出が得られ、天板堆積物比率 1 0 0 % のときが最も高い  $2.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  の電子放出電界が得られることが分かる。例えば、 $2 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度とは、蛍光スクリーン 1 3 3 に P 2 2 蛍光体（つまり、 $\text{ZnS}:\text{Cu, Al}$ ）を用いて  $5 \text{ kV}$  の高圧を印加した場合に  $700 \text{ cd/m}^2$  の輝度が得られる値である。これは、FED で  $700 \text{ cd/m}^2$  という十分に明るい画面を得るのに、ドライブ電界が僅か  $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  で十分あることを意味する。

図 1 1 で、天板堆積物 1 0 0 % の CNT 膜 1 1 2 を用いた場合に電子放出電界が上がった上記結果は、図 8 A に示すように、CNT を取り巻く粒子状不純物 1 1 2 e と 1 1 2 d が CNT に対して相対的に少ないため、CNT 同士が付着しやすく、バンドル径が増加しやすいことと、CNT 膜表面から突出した CNT 間の距離が短いことによる。粒子状不純物は隣接 CNT 間の付着によるバンドル径の増大を抑制する役割を果たすが、この場合にはその作用が小さいために、局所的に CNT 同士もしくは CNT バンドル同士が癒着し、結果的にバンドル径を増大させる。電子放出電界は電界集中度が高いほど、すなわちバンドル径が小さいほど低くなるが、ここでの CNT と粒子状不純物の配合比ではバンドル径を増大する方向に作用するため、電子放出電界は高くなる。

また、天板堆積物の混合割合を高め、或いは、製造後のCNTを精製することによってCNTの純度を高めた場合には、CNT膜表面に存在するCNTの密度は増加する。よって、CNT膜表面から突出したCNT間の距離が短くなる。例えば、図8Aに示すCNT膜表面に突出した隣接CNTの間隔は、先述したようにおよそ $2\mu\text{m}$ 程度で、精製したCNT膜ではそれ以下になる。

5       このように、隣接CNT間の距離が短くなると、CNT先端もしくはバンドル先端に電界集中が起こりにくくなる。CNTは金属もしくは半導体的な伝導を示す物質なので、外部電界はCNT中に浸透せずにその表面を這うような電界分布をとる。例えば、基板上に1本のCNTが孤立して直立配向している場合には、電界が基板表面から鋭利なCNT先端部を覆うように分布するため、CNT先端部の電界集中は大きくなる。しかしながら、  
10       複数本のCNTが密に配列している場合には、個々のCNTで電界が遮蔽されるため、CNT先端部での電界集中は孤立した1本のCNTの場合よりも小さくなる。このような電界集中の抑制効果は、隣接CNT間の距離が小さくなるほど大きくなる。

      本発明者らは、上記のような電界集中の抑制効果を更に詳細に調べるために、電界放出  
15       電界の隣接CNT間距離依存性を計算した。具体的には、一定面積内にCNTの数を増加（隣接CNT間の距離を小さく）させ、そのときのCNT先端近傍の電界分布及び電界集中度を計算し、電界放出電界を算出した。なお、配列したCNTの高さは $1\mu\text{m}$ 、CNT（バンドル）の径を $20\text{nm}$ とした。その結果、電界放出電界は隣接CNT間の距離を無限大から $2.4\mu\text{m}$ まで小さくする間では、低下する傾向を示した。これは電子放出点（CNT）  
20       が単純に増加したためである。しかし、隣接CNT間の距離が $2.4\mu\text{m}$ 以下になると、逆に個々のCNTの電界集中度が減少し、電界放出電界が増加する傾向を示した。この結果は、過度にCNTを密に配列しても逆に特性を劣化させることを意味する。

      一方、図11において天板堆積物30%以下で電子放出電界が上昇する要因は、計算結果からも示唆されるように、電子放出に寄与するCNTが実質的に少なくなるためである。  
25       以上のように、CNTの密度を増加させても電界集中の抑制効果を受けず、且つ、CNTが癒着しないための条件は、天板堆積物比率が50%以下であった。50%のときのC

N T間の距離は約2.5  $\mu$ mであり、上記の電界集中の抑制効果が働く際のしきい値に相当する配合比である。

ただし、天板堆積物比率が小さくなりすぎると、電界放出電界が大きくなると同時に、電流安定性及び均一性が劣化する。これは、CNTの数が実質的に減少することにより、  
5 単位面積当たりの電子放出点が減少し、個々のCNTからの放出電流の揺らぎが統計的に平均化されないためである。放出電流が、肉眼によって十分に安定であると認識できるのは天板堆積物比率が10%以上のときであった。

従って、電子放出の観点からは、天板堆積物比率は10%以上が望ましく、10%以上且つ50%以下がより望ましい。また、CNT及び粒子状不純物の総面積に占めるCNT  
10 面積比で言いかえると、CNT含有率はおよそ10%以上が望ましく、10%以上且つ40%以下がより望ましい。

図12に示すように、ガラス基板110上に堆積したCNT膜112を、厚みFが0.5  $\mu$ mの形状にスライスして、同図の手前側から奥側に向かって目視観察した場合に、どの程度の隙間が見られるかによりCNT膜112の充填率を測定した。隙間が見えない場  
15 合は充填率100%、全て隙間の場合は充填率0%とする。

図13は、天板堆積物の比率と充填率との関係を示すグラフ図である。CNT膜の充填率の評価に際して、実際には充填率0%は有り得ない。グラフから分かるように、側板堆積物のみを用いてCNT膜112を作成した場合（天板堆積物比率0%）には、充填率95%という極めて高い結果が得られる。これは、球形に近い粒子状不純物が、分散するC  
20 NTの隙間に侵入することにより充填率が上がったことを意味する。逆に、天板堆積物の重量比率を高めると、CNTの存在割合が増大し、CNTが相互に絡まって隙間が増大することになる。つまり、充填率が高ければ、CNT膜112としては凹凸が少なく良好なものとなるので、CNT膜112上に、ゲート絶縁膜113及びゲート電極116（又はグリッド電極）を配設する際に好適である。逆に充填率が低い場合には、絶縁膜113中  
25 に気泡が発生する原因にも繋がる。充填率が高いCNT膜112が良好であるという観点では、側板堆積物の比率が高いほど良い。

具体的には、天板堆積物の混合比率が30%の場合に充填率は80%であったが、これが実用上最も好ましい値である。また、充填率が70%よりも小さい場合、つまり、天板堆積物比率が50%よりも大きい場合には、CNT膜上層に絶縁層を形成する際に気泡が発生し易く、膜形成後に凹凸が発生し、或いは、異常電子放出の発生のおそれがある。従って、CNT膜上に構造を形成し、電界放出型冷陰極を形成する際には、粒子状不純物の充填率が70%以上、すなわち天板堆積物比率50%以下に制御することが望ましい。この場合、安定でかつ、絶縁特性に優れた絶縁層をCNT膜上に形成可能であるという効果が得られる。先に述べた電界放出に最適な条件(天板堆積物含有比率10%以上且つ50%以下)を考慮すると、良好な電子放出特性を保持し、かつ電界放出型冷陰極を形成可能な条件は天板堆積物比率が10%以上50%以下であることがわかる。

次に、本実施形態例の具体例について説明する。この具体例では、CNT-FEDを形成する。つまり、本実施形態例のCNT膜を用いると、CNT膜112表面の凹凸が抑制されていること、及び、CNT間の隙間が少ないことにより、ゲート絶縁膜113に気泡が入りにくいという効果が得られる。

図2Dに示すように、ゲート絶縁膜113を厚み5 $\mu$ mに設定してCNT-FEDを形成した。ゲート絶縁膜113を5 $\mu$ mという薄さにするために、天板堆積物の混合比率を50%以下にした。これは先に示したように充填率が70%以上になる条件である。

一方、混合比を50%以上にすると、表面の凹凸と膜中の隙間が増加し、5 $\mu$ mのゲート絶縁層では十分な絶縁耐性を確保することができない。この場合、十分な絶縁耐性を有する絶縁層を形成するには少なくとも15 $\mu$ m以上の膜厚が必要である。これに対し、混合比を50%以下にすれば、粒子状不純物が膜中の隙間を塞ぎ、気泡が発生し難く、均一で薄い良好な絶縁層を形成することが可能となる。

ゲート絶縁膜113の薄膜化は、ゲート電極116とエミッタ112bとの間の印加電圧(ドライブ電圧)を低電圧化させる。例えば、ゲート絶縁膜113の厚みを20 $\mu$ mから5 $\mu$ mへと25%低減すると、印加電圧は25%減の電圧で良いことになる。従って、絶縁層の薄膜化が可能な上記条件(天板堆積物の混合比率50%以下)は低電圧動作にお

いても有効である。

5  $\mu\text{m}$ の膜厚のゲート絶縁膜を用い、且つ混合比30:70のCNT膜を採用したFEDでは、図11からも明らかなように、

$$1. \quad 5 \text{ V}/\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} = 7.5 \text{ V}$$

5 の印加電圧が必要であるのに対し、0:100の混合比率を採用したFEDでは、

$$2. \quad 0 \text{ V}/\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} = 10 \text{ V}$$

の印加電圧が必要である。更に、図11には図示していないが、精製したCNTを用いた場合（図11の比率100%よりも右側）には電子放出電界が $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ であり、そのときの印加電圧は、

$$10 \quad 2. \quad 8 \text{ V}/\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} = 14 \text{ V}$$

となる。従って、絶縁層膜厚が $5 \mu\text{m}$ の場合、電子放出電界が $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以下では10V以下の低印加電圧で素子を駆動させることが可能となる。

しかし、精製後のCNTのように、電子放出電界が $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ よりも大きくなると、10Vよりも大きい印加電圧となり、低価格液晶用駆動ドライバが使用できなくなり、新たな駆動ドライバを開発する必要性が生じる。これにより、ドライバ価格が高くなり、ドライバを含むディスプレイのモジュールとしての価格が高くなる。従って、電子放出電界は $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以下が望ましい。また、 $5 \mu\text{m}$ よりも薄いゲート絶縁膜を用いることで $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以上の電界放出電界でも10V以下の駆動が可能になるが、この場合、長時間駆動する間に絶縁膜中の絶縁劣化が生じやすいため、膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以上が望ましい。

20 以上の結果から、FEDとして最適なCNT膜の組成は、0%以上且つ50%以下の範囲内の天板堆積物比率が望ましい。また、CNT同士の癒着等の問題を考慮するときは10%以上且つ50%以下の範囲内の天板堆積物比率が望ましい。これらの条件をCNT及び粒子状不純物の総面積に占めるCNT面積比で言いかえると、CNT含有率は0.5%以上且つ40%以下が望ましく、10%以上且つ40%以下がより望ましい。

25 次に、本発明の第2実施形態例に係る製造方法について説明する。図14を参照すると、CNT膜112を厚み方向で、第1層112A、第2層112B、及び第3層112Cの

3段階に分割している。

CNT膜112は、CNT112aと粒子状不純物とを含有しており、その機械的強度の増大や、ガラス基板110との接着特性を向上させるために、アクリルやニトロセルロース、ポリイミド樹脂等の有機バインダ材を含浸させることができる。ここで、有機バインダを用いた理由は低温プロセス（300度以下）で焼成可能であることと、後述するよう  
5 CNT膜のパターニングが容易になるためである。この点に鑑み、本実施形態例では、CNT膜112の3つの部分毎にその組成比を調整している。

電子放出面を構成する第1層112Aには、直立配向のCNT112aが増大する比率を採用した。第2層112Bでは、粒子状不純物が多くCNT膜112の充填率が高くなる組成比を採用した。第3層112Cでは、アクリルが多くガラス基板110への接着特性がより優れ、CNT膜112の充填率がより向上する組成比を採用した。  
10

具体的には、CNT：粒子状不純物：アクリルの組成比を、第1層112Aでは、20：80：0の比率に、第2層112Bでは5：80：15の比率に、第3層112Cでは1：29：70の比率に夫々設定することができる。

15 CNT膜112をスプレーで塗布しつつ作製する際には、塗布溶液を3種類用意して、第3層112Cに相当する初期塗布では、1：29：70の第3の比率パターンを材料を0.2μm厚に塗布し、その乾燥後に、5：80：15の第2の比率パターンを材料を1μmの膜厚で塗布し、これを乾燥させずにそのまま、20：80：0の第1の比率パターンの材料を0.5μmの厚みに塗布する。

20 上層ほどバインダの混入量を減少させているのは、バインダの表面張力による膜表面の直立配向CNTの横倒、及びCNT表面へのバインダ成分の付着による仕事関数の増加を軽減するためである。このように、上層ほどCNTの含有量が高く、下層ほどCNT以外の材料の含有量を高く設計することで電子放出特性を劣化させることなく、固着力の強いCNT膜を形成することができる。

25 上記組成比の各材料を良好にスプレー塗布するためにエタノールを添加しているが、エタノールは塗布直後に蒸発するので、組成比としては考慮しない。本実施形態例では、ア

クリル成分も膜の構成物としてそのまま残存させてF E Dパネルを形成する。

次に、本発明の第3実施形態例の製造方法について説明する。図15を参照すると、CNT膜をパターニングする工程では、CNT膜112における残存させるべき部分の表面をマスク材139で被覆し、除去すべき部分138をアセトン等で溶解させることで除去する。その場合に、CNT及び粒子状不純物はアセトンで溶解しないが、アクリルは溶解する。

上記の方法を用いることにより、パターニングで除去する隙間距離よりも含有CNTの長さを短くしておくことにより、残存したCNTが架橋となって分離できないという不具合を招くことなくパターニングすることができる。

10 CNTが隙間距離よりも長い場合には、CNTが架橋とならないようにその隙間部分を機械的に擦ることで、一時的に架橋状態になっているCNTを除去できる。この場合には、CNTを支えているバインダがアセトンで溶解して強度が落ちているので、簡単に架橋CNTが除去される。架橋CNTを除去する方法としては、パターニング後に隣接パターン間に通電して架橋CNTの根元を溶断させる方法もある。

15 架橋CNTが無ければ、隣接パターン間が絶縁である場面では、隣接パターン間に電圧印加したことによる電流が架橋CNTを通じて流れることになる。細いCNT部分に電流が流れることで、架橋CNTとCNT膜との境界部分である根元が発熱して溶断できることを発見した。このように、本来絶縁された隣接配線間に架橋CNTが残存する場合には、通電除去という方法を適用することができる。

20 図14を参照して説明したCNT：粒子状不純物：アクリルの組成比に設定すれば、第2層112B、及び第3層112Cに夫々、70%及び15%ずつ含浸されたアクリルが溶解することになる。つまり、アセトンによりCNT膜112の下面部分から全体をエッチング除去することができる。このように上記組成比に設定すれば、パターニングに適した比率で調合されるので、パターニングを上記ウェットエッチングではなく、プラズマ法  
25 (酸素プラズマ処理)やミリング法等を用いたドライエッチングによっても、CNT膜のパターニングが可能となる。



例えば、プラズマ法を用いると、図15の場合と同様に、残存部分をマスク材で覆ってプラズマ中に晒すことで上記アクリルを焼失させて、パターニングすることができる。CNT 112a及び粒子状不純物は、酸素プラズマ中でアクリル等の有機バインダと一緒に焼失するので、除去後の成分がガラス基板110に再付着することがない。

- 5    上記ステップでは、バインダ材（別のバインダ材）のエッチングレートが少なくともCNTのそれよりも大きい（速い）ことが望ましい。例えば、SOGや水ガラス等の無機材料を主成分とするバインダを用いた場合、それらは酸素プラズマに対してはほとんどエッチングされないため、パターニングを行うことが困難になる。また、バインダ材のエッチングレートがCNTのそれよりも小さい場合には、CNTのみのエッチングが優先的に進
- 10   行するため、マスク材139の下でCNT 112A及びその下層のCNTがエッチング領域138を形成する前に、酸素プラズマによって焼失してしまう。したがって、パターニングされたCNT膜上に電界を印加しても十分な放出電流を得ることができない。

- しかし、バインダ材のエッチングレートが少なくともCNTのそれよりも大きい（速い）場合には、バインダが優先的にエッチングされるために、エッチング領域138を形成する
- 15   時間はCNTのエッチングレートの上に依存する。したがって、エッチング時間を最小限に抑えることができ、マスク材139下のCNT層のエッチングを軽減することができる。また、ミリング法においてもバインダに有機系のバインダを用いることで、バインダ材のエッチングレートがCNTのそれよりも大きくなり、上記の効果が得られる。これらの作用効果は、CNTのエッチングレートよりも大きい材料である粒子状不純物をバイン
- 20   ダ材として用いた場合にも、同様に得ることができる。

- 以上のように、本実施形態例に係る製造方法は、粒子状不純物から成るバインダ材及び／又は別のバインダ材をCNT 112aのエッチングレートよりも大きい材料で構成してCNT膜112をパターニングする。つまり、本製造方法では、少なくともCNT 112aのエッチングレートよりも大きなエッチングレートを有するバインダ材を用い、プラズ
- 25   マ法又はミリング法で用いるエッチングガスに対して、バインダ材及び／又は別のバインダ材をCNT 112aと同時にしくはCNT 112aよりも早く消失させることができる

ので、CNT膜112の除去工程が極めて簡便になり、電子放出特性を劣化させることなくCNT膜112のパターニングを行うことができる。更に、所望の領域のCNT112aを残存させ該領域以外のCNT膜112を除去する際に、残存させる領域における粒子状不純物（バインダ材）及び／又はアクリル等のバインダ材（別のバインダ材）をも残存  
5 させることにより、ガラス基板110に対してCNT膜112をプロセス後も堅固に固着させることができる。

CNT膜112中には、CNT生成時に炭素棒に含有させたニッケル等の金属性不純物が存在する。この金属性不純物は、酸化され絶縁物として上記除去部分138に残存するので、電気的には絶縁となり、機能上問題がない。この金属性不純物を除去する際には、  
10 酸性溶液を用いてウエットエッチングすればよい。その場合に、金属製不純物を取り囲んでいた炭素が既に焼失しているので、容易にエッチングすることができる。

粒子状不純物は後から添加することもできる。例えば、CNTを製造した後に粒子状不純物を除去して精製したCNTに、500nm以下の炭素から成る不純物や、金属微粒子、無機微粒子、有機微粒子を添加することによっても、上記各実施形態例における粒子状不  
15 純物を含んだCNT膜112と同様の機能を備えたCNT膜を形成することができる。この場合、CNT製造時に同時に生成される粒子状不純物よりも粒径の揃った微粒子を混入させることができ、また、配合比の制御性も良好になる。なお、精製したCNTは癒着等の影響で電子放出の観点からは不向きであるが、微粒子を添加し、十分に分散させることで、CNTの癒着等の問題を回避することができる。

20 本実施形態例では、CNT膜112がCNT112aと共に粒子状不純物112c～112eを含有することにより、バインダ成分に依存することなくCNT膜112を緻密に形成することができる。CNT膜112が緻密になることにより、CNT膜112上への成膜過程においてゲート絶縁膜113内方に気泡が侵入するような現象を回避できる。このように形成したCNT膜112をFEDに用いた場合、FEDを真空中で動作させるこ  
25 とになるが、その際にCNT膜112に隙間があると、その隙間に侵入していた空気を排気することに多大な時間を要することになる。しかし、本発明によるCNT膜112では、

緻密で隙間が極めて少ないので、短時間で真空状態にすることができる。

また、CNT膜112が粒子状不純物で緻密に充填されることにより、有機バインダに依存せずに、十分な膜強度を確保することができる。更に、有機バインダ成分を減少できるので、有機バインダからの放出ガスで真空度が損なわれるおそれがない。また、CNT  
5 膜112に含浸するバインダ成分（アクリル等）を焼失させることなく膜成分として残存させるので、バインダ成分が焼失する際の体積減少により膜表面が凹凸化し、或いは、隙間が発生するという問題を回避できる。これにより、平坦な表面を有するCNT膜112が容易に形成できる。

上記第1～第3実施形態例では、有機バインダのみに依存せずに機械的膜強度が確保で  
10 き、平坦形状が簡単に得られ膜内に気泡を抱え込むことがなく、また、ナノチューブ以外の不純物を必要以上に除去するような複雑なCNT精製工程を無くすことを可能とし、バンドル径増大による電子放出特性の劣化を軽減できるCNT膜を得ることができる。また、良好な電子放出特性を有するCNT膜の製造方法を得ることができる。

また、CNT膜の充填材として前記粒子状不純物を含ませることでは有機バインダ成分を  
15 減少させ、これにより、CNT膜から電界電子放出をさせた際に生じるCNT膜の温度上昇やイオン照射に対してCNT膜からのガス放出が抑制できる効果を得ることができる。電界電子放出型画像表示装置においては、真空容器内残留ガスや蛍光体がイオン化及び加速されてCNT膜表面に照射される。この場合には、特にCNT膜表面がイオン照射で分解しにくいCNTを多く含むことでガス放出の問題が軽減される。多層構造で上層よりも  
20 下層で有機バインダの含有率が高い場合には、有機バインダよりも耐イオン性が高い粒子状不純物が表面付近を充填していることで耐イオン性の高い表面層が有機バインダを多く含む下層の表面を保護する効果も得られる。

図16A～16Gは、本発明の第4実施形態例の製造方法によって、本発明の一実施形態例に係る平面画像表示装置に使用する電界放出型冷陰極を、CNT膜を用いて製造する  
25 工程を示す。

まず、図16Aに示すように、ガラス基板210上に、化学的気相成長（CVD）法等で

導電層 211 を形成し、図 16 B に示すように、導電層 211 上に、転写法等で CNT 膜 212 を形成する。CNT 膜 212 の CNT は、アーク放電法やレーザアブレーション法等で作製可能であるが、本実施形態例では、アーク放電法を用いて作製している。

次いで、図 16 C に示すように、CNT 膜 212 上に絶縁膜 213 を形成し、図 16 D に示すように、絶縁膜 213 上に、アルミニウム等の金属膜を堆積してゲート電極 216 に形成する。更に、図 16 E に示すように、エッチング等により、ゲート電極 216 及び絶縁膜 213 を貫通して CNT 膜 212 の一部を露出させるゲート開口 217 を形成する。このゲート開口 217 から露出した CNT 膜 212 によってエミッタ 212 b が構成される。なお、ガラス基板 210 に代えて導電性基板を用いることができる。この場合、導電層 211 は不要となる。

ここで、CNT 膜 212 に含まれる CNT をアーク放電法で製造する処理について説明する。まず、図示しない反応容器内に 66, 500 Pa (500 Torr) の He ガスを満たし、触媒金属を含む 2 本の炭素棒 (図示せず) の各先端を相互に対向させ、双方の炭素棒の間でアーク放電を発生させる。これにより、陰極側の炭素棒表面と反応容器の内壁とに夫々、CNT を含んだ固体を堆積する。アーク放電は、例えば 18 V の電圧を双方の炭素棒の間に印加し、100 A の電流を流して行う。

堆積した上記固体中には、CNT 以外に、直径 10 ~ 100 nm 程度の粒径のグラファイト、アモルファスカーボン、或いは触媒金属等が含まれる。ここで得られる CNT は単層ナノチューブであり、その直径が 1 ~ 5 nm、長さが 0.5 ~ 100  $\mu$ m、平均長さが 2  $\mu$ m 程度とされる。アーク放電以外にレーザアブレーション法を用いて作製した CNT も、基本的に上記アーク放電法で作製した CNT と同等のサイズを有する。

次いで、上記 CNT を含む粗生成物をエタノール中に懸濁させ、超音波を用いて分散させる。更に、ポアサイズが 0.5  $\mu$ m のメンブランフィルタを用いて、上記懸濁液をろ過する。この際に、CNT 以外の不純物微粒子は、フィルタのポアサイズよりも小さいためにフィルタを通り抜けるが、0.5  $\mu$ m 以上の長さを有する CNT はフィルタ上に残存する。このフィルタ上に残存した CNT のみを回収して精製する。

引き続き、図 1 6 F に示すように、ガラス基板 2 1 0 上に形成された導電層 2 1 1 上にバインダ層 2 1 4 を  $0.8 \mu\text{m}$  の厚みに形成し、その直後、バインダ層 2 1 4 上に、予め作製していた  $5 \mu\text{m}$  の厚みの CNT 膜 2 1 2 を転写法で転写する。バインダ層 2 1 4 としては、レジスト、SOG (Spin on Glass)、アクリル等の樹脂を用いることができる。

5 次いで、CNT 膜 2 1 2 が形成されたガラス基板 2 1 0 を所定の装置に収容し、焼成処理を施してバインダ層 2 1 4 を硬化させ、図 1 6 G に示すように、完成した CNT 膜 2 1 2 として形成する。ここでは、CNT 膜 2 1 2 を転写法で形成したが、これに限らず、CNT 膜 2 1 2 はスクリーン印刷や噴霧等の方法によっても形成できる。

この場合、CNT 膜 2 1 2 の形成には、低粘性及び揮発性の高いエタノール若しくはバインダ等の溶液中に CNT 2 1 2 a を超音波分散した懸濁液を用いた。懸濁液中の CNT 濃度が高いほど本発明の効果が得られ易い。ここでは、1 リットルのエタノールに対して 2 グラム以上の CNT を使用した。

CNT 膜 2 1 2 は、図 1 6 F に示す形成直後の状態では、CNT 2 1 2 a が CNT 膜 2 1 2 の表面からガラス基板 2 1 0 に対しほぼ直立に配向されている。これらの処理は、プロセスが容易で大面積化にも適するが、水洗等のプロセスを通過すると、図 1 6 G に示すように、直立していた CNT 2 1 2 a がガラス基板 2 1 0 から離脱して消失し、或いは、バインダ層 2 1 4 の粘性及び表面張力によりガラス基板 2 1 0 に沿った横倒し配列となる。

次に、横倒し配列の CNT 膜の CNT を直立配向させる処理について説明する。図 1 7 A ~ 1 7 C は、本実施形態例における直立配向法を示し、図 1 7 A は、図 1 6 E を拡大して示すものである。

図 1 7 B に示すように、薄膜 2 1 9 に粘着剤 2 2 0 を付着した粘着シート 2 2 1 をゲート電極 2 1 6 の上部から押し当て、粘着剤 2 2 0 の一部をゲート開口 2 1 7 内に進入させて CNT 膜 2 1 2 の表面に接触させる。押し当てるための治具には、表面が布やスポンジ、ゴム、ゲル材等の柔軟な部材で構成されたローラやプレス機が使用できる。

25 次いで、1 7 C に示すように、押し当てた粘着シート 2 2 1 を剥がすと、CNT 膜 2 1 2 表面の CNT 2 1 2 a が粘着剤 2 2 0 に付着した状態で引っ張られて直立し、直立配向

状態になる。この直立配向とは、CNT膜212におけるCNT212a先端部分がガラス基板210における法線に対して50度以下の角度をもつことを意味する。粘着シート221を引き剥がす際には、CNT膜212表面のCNT212aの一部に加えて、アーク放電法でCNTと共に堆積されたナノパーティクル（粒子状不純物）、アモルファスカーボン、金属触媒粉、或いは、CNTの固着に必要なバインダ層214の一部が除去されても、  
5 本発明の効果をj得るのに差し支えはない。

ここで、使用した粘着材の種類及び粘着力と、粘着シートの厚みを変えて実験した際の処理材の特性、CNTの配向、残さの残存状況の結果を表1に示す。ここでは、CNT膜のみを用いており、CNT膜上に絶縁膜及びゲート電極のない構造である。

10 【表1】

| 粘着シート | 粘着力<br>(N/mm) | シート厚<br>(mm) | 配向 | 残さ | 備考      |
|-------|---------------|--------------|----|----|---------|
| A     | 2.0           | 0.2          | 良  | 無し | 膜のはがれ有り |
| B     | 0.4           | 0.2          | 良  | 無し |         |
| C     | 0.003         | 0.2          | 良  | 無し |         |
| D     | 0.002         | 0.2          | 不足 | 無し |         |
| E     | 0.5           | 0.2          | 良  | 無し |         |
| F     | 0.5           | 0.2          | 良  | 有り |         |
| G     | 0.5           | 0.2          | 良  | 有り |         |

表1には、粘着シートの試料A～Gを挙げており、各試料の厚みは相互に同じ0.2mmであるが、試料Aは2.0N/mmの粘着力、試料Bは0.4N/mmの粘着力、試料Cは0.003N/mmの粘着力、試料Dは0.002N/mmの粘着力を夫々有し、試料E～Gは相互に同じ0.5N/mmの粘着力を有する。試料Eは試料A～Dと同様の粘着構造を有するが、試料Fは、弱い粘着材によって粘着性微粒子が薄膜219に付着された構造を有し、試料Gは、自己の粘着力によって粘着性微粒子が薄膜219に付着された  
25 構造を有する。

表1から、粘着力が最も小さい0.002N/mmの試料Dでは、CNTの配向が十分

でなく、粘着力が不足していることが分かる。また、粘着力が最も大きい $2.0\text{ N/mm}$ の試料Aでは、CNT膜212の剥がれが生じた。これらの結果から、粘着力として、 $0.002\text{ N/mm}$ を超え且つ $2\text{ N/mm}$ 未満の値が好ましいことが分かる。この範囲の粘着力を有する粘着シートによれば、CNT膜212の剥がれが無く良好な直立配向を有するエミッタ212bを得ることができる。更に、試料F及びGでは、CNT膜212に押し付けたときに粘着性微粒子の一部が離脱し、CNT膜212の表面に残さとして残った。この結果から、試料A～Cのように、薄膜219に粘着剤220が一体に貼付された構造の粘着シートを用いることが望ましいことが分かる。また、全般的には、配向結果が試料の膜厚に依存しないことが分かる。

- 10 次に、使用した粘着材の粘着力と粘着シートの厚みを変えて実験した際の処理材の特性、CNTの配向、残さの残存状況、ゲート剥離の結果を表2に示す。ここでは、ゲート構造を有するCNT膜表面の直立配向性を調査した。

【表2】

| 粘着シート | 粘着力<br>(N/mm) | シート厚<br>(mm) | 配向 | 残さ | ゲート剥離 |
|-------|---------------|--------------|----|----|-------|
| H     | 0.2           | 0.2          | 良  | 無し | 有り    |
| I     | 0.18          | 0.2          | 良  | 無し | 無し    |
| J     | 0.003         | 0.2          | 良  | 無し | 無し    |
| K     | 0.002         | 0.2          | 不足 | 無し | 無し    |
| L     | 0.5           | 2            | 良  | 無し | 無し    |
| M     | 0.5           | 1.8          | 良  | 無し | 無し    |
| N     | 0.5           | 0.02         | 良  | 無し | 無し    |

表2には、粘着シートの試料H～Nを挙げており、試料Hは $0.2\text{ N/mm}$ の粘着力、試料Iは $0.18\text{ N/mm}$ の粘着力、試料Jは $0.003\text{ N/mm}$ の粘着力、試料Kは $0.002\text{ N/mm}$ の粘着力を夫々有し、試料L～Nは相互に同じ $0.5\text{ N/mm}$ の粘着力を有する。試料H～Kの厚みは相互に同じで $2\text{ mm}$ であるが、試料Lは $2\text{ mm}$ 、試料Mは $1.8\text{ mm}$ 、試料Nは $0.02\text{ mm}$ である。

表 2 から、試料 H のように粘着力が  $0.2 \text{ N/mm}$  以上の場合にゲート剥離が発生し、試料 K のように粘着力が  $0.002 \text{ N/mm}$  以下の場合に CNT の配向が十分でないことが分かる。従って、粘着力としては  $0.002 \text{ N/mm}$  を超え且つ  $0.2 \text{ N/mm}$  未満に設定されることがより好ましいことが分かる。この範囲の粘着力を有する粘着シートを用い  
5 れば、CNT 膜 212 の剥がれ、及び残さが無く、より良好な直立配向を有するエミッタ 212b が得られる。

表 2 に記載はしていないが、天然ゴムを主体とし樹脂や老化防止剤を加えた粘着剤 220 を用いこの粘着剤 220 を薄膜セロハンから成るフィルム薄膜 219 に貼付した構造の  $2 \text{ mm}$  の厚みの粘着シート 221 を、ゲート開口 217 の内径が  $100 \mu\text{m}$  で絶縁膜厚が  
10  $2.0 \mu\text{m}$  に対して使用した場合には、粘着シート 221 がゲート開口 217 に進入できず、直立配向結果が得られなかった。このことから、粘着シート 221 の膜厚は  $2 \text{ mm}$  未満が望ましいことが分かった。

また、絶縁膜 213 及びゲート電極 216 の合計膜厚が  $5 \mu\text{m}$  で、ゲート開口 217 の孔径が  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の場合には、粘着シート 221 の膜厚は  $0.5 \text{ mm}$  未満が良く、絶縁  
15 膜 213 及びゲート電極 216 の膜厚  $d$  に対して孔径が  $d \sim 4d$  の範囲では、粘着シート 221 の膜厚は  $100d$  未満が良い。なお、粘着シート 221 のしなやかさはヤング率と厚さとに比例するので、材料のヤング率と厚みとを適宜選択することにより良好な結果を得ることができる。

ところで、大気中で粘着シート 221 を用いてエミッタ 212b の直立配向を行う場合  
20 には、ガスがゲート開口 217 内に封入されるので、粘着シート 221 を押し付けても封入されたガスの反発によって粘着剤 220 が CNT 表面に十分に接触することができないという問題がある。しかし、粘着剤 220 を例えば発泡して作製したものでは、粘着剤 220 の表面に凹凸が形成されその結果として通気性を有しており、薄膜 219 を押し付けた場合に、ゲート開口 217 内のガスが凹部分からゲート開口 217 外に排出される。そ  
25 の場合に、凸部（粘着性凸部）がゲート開口 217 より小さければ、対応するゲート開口 217 内に粘着剤 220 の凸部が進入し易く、CNT 膜 212 の表面に極めて効果的に到



達させることができる。

また、減圧装置内に、ゲート電極 216 上に粘着シート 221 を配置した状態のガラス基板 210 を収容し、例えば 66, 500 Pa (500 Torr) 以下の減圧雰囲気下で粘着シート 221 を押し付ける。このとき、微細なゲート開口 217 内のガス量が減少しているため、粘着シート 221 を押し付けた際に封入ガスが反発しても、粘着剤 220 は CNT 表面に接触することができる。特に、13, 300 Pa (100 Torr) 以下に減圧した場合には、封入ガスの体積が 7.6 分の 1 以下になり、封入ガスの影響が殆どなくなる。このため、エミッタ 212b におけるゲート開口 217 内の周囲端に近い部分まで粘着材を接触させることができ、良好なエミッション特性が得られる適正な直立配向を得ることができる。

本実施形態例では、粘着剤 220 を支える部材に薄膜 219 を用いたが、これに代えて、金属等の治具を用いることもできる。その場合に、治具は平坦形状である必要はなく、例えば CNT 膜 212 の直立配向すべき部分のみに粘着材を押し付け又は引き離すことで、ゲート開口 217 内の CNT 212a を選択的に直立させるようにすることもできる。この場合、治具の表面には、全面に粘着材が付着される必要はなく、部分的に付着されれば足りる。例えば、粘着剤 220 が凹凸を有する形状の場合には、凸部分のみに粘着材が付着されていれば良い。

以上のように、薄膜 219 上に粘着材の面内選択性を持たせることにより、任意の個所における CNT 212a を直立配向させ、或いは、パターンニングすることができる。また、粘着シート 221 による押当て工程と除去工程とは 1 回に限らず、必要に応じて何度でも繰り返し実施することができる。また、Tech.Digest of SID2000 の 320 頁及び 324 頁に記載されるように、上記方法で製造した CNT 膜グリッドを設置して三極管構造を形成できる。なお、ゲート開口 217 の形成前に、又はゲート開口 217 を形成せずに CNT 212a の直立配向を行う際には、単に CNT 膜 212 上に粘着シート 221 を付着させ、次いでこの粘着シート 221 を引き剥がすことによって CNT 212a を直立配向させることができる。これにより、粘着シート 221 を用いた極めて簡単な工程で、CNT 212

aの直立配向が得られる。

次に、図18A～18Dを参照し、本発明の第5実施形態例に係る製造方法について説明する。

図18Aに示すように、ガラス基板210上に、複数のCNT212aを含むCNT膜212を形成し、図18Bに示すように、CNT膜212上に、銀等の金属微粒子222を塗布する。これにより、各CNT212aが多数の金属微粒子222内に直立配向した状態で埋没するので、CNT膜212の表面上には、突出するCNT212aが無くなって平坦化する。

次いで、金属微粒子の塗布によって形成されたカバー膜222上に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、又はSOG等をスピンコーターで20μmの厚みに形成して絶縁膜213とする。更に、この絶縁膜213上に金属膜216を形成し、更に、金属膜216及び絶縁膜213の双方に複数のゲート開口217を形成し、金属膜216をゲート電極216に形成すると共に、カバー膜222の一部をゲート開口217から露出させる(図18C)。

引き続き、ゲート開口217に粘着シート221(図17B)の粘着部分を進入させてカバー膜222表面に接触させた後に引き剥がし、カバー膜222の露出部分における少なくとも一部を除去してCNT膜212を露出させる。これにより、CNT膜212表面のCNT212aが直立配向状態で現れる(図18D)。

本実施形態例では、ゲート電極216のゲート開口217の孔径が小さい場合でも、ゲート電極216上に当てた粘着シート221を押し付けその粘着部分をゲート開口217内に進入させ、粘着部分をカバー膜222表面に接触させた粘着シート221を引き剥がすだけで、カバー膜222の露出部分の一部を除去し、直立配向状態のCNT212aを露出させることができる。これにより、均一で安定な放出電流を発生させる良好なエミッション特性が得られる。

本実施形態例では、カバー膜の形成に金属微粒子222を用いたが、金属に限らず、例えば二酸化ケイ素や樹脂等の有機物を用いることもできる。この場合に、ガス放出を考慮

すると無機材料の方が好ましい。また、粘着シートによる押当て／除去工程は1回とは限らず、必要に応じて繰り返すことができる。

次に、図19A～19Hを参照し、本発明の第6実施形態例に係る製造方法について説明する。

- 6     まず、図19Aに示すように、ガラス基板210上に、第4実施形態例と同様に、導電層211及びCNT膜212をこの順に形成する。CNT膜212の形成法は、転写、塗布、噴霧、又はスクリーン印刷の何れでも良いが、ここでは、大面積に亘って均一な堆積を可能とする噴霧によって行った。噴霧は、アクリル樹脂溶液中にCNTを超音波分散した後に行った。本実施形態例においても、アーク放電法で生成した単層CNTを用いた。
- 10    次いで、図19Bに示すように、噴霧後にCNT膜212を焼成し、更に、CNT膜212表面の全面に亘って均一な圧力となるように粘着シートを貼り付けた後、剥離することによって、CNT膜212表面のCNT212aを直立配向させる。ここで用いる粘着シートは、先に表1及び表2を参照して述べた仕様に従う。但し、ここでは、三極管構造の形成以前に直立配向化を行うため、粘着シートの粘着力には、ゲート電極や絶縁膜の剥離等による制約は無い。従って、CNT膜自体が剥がれない範囲で十分な粘着力を有する粘着シートを使用することができる。

- 引き続き、図19Cに示すように、スパッタリング又はCVD等の気相成長法を用いて、CNT膜212の表面にアルミニウム層218を0.6 $\mu$ mの厚みに堆積する。アルミニウム層218は、CNT膜212表面におけるCNT212aの直立配向を保持すると共に、CNT膜212表面の保護膜として機能する。また、気相成長法は、被覆特性が良好であり、直立配向したCNT212aをそのままの状態で保持することが可能であるため用いた。例えば、塗布等でCNT膜212の表面に同様な堆積膜を形成した場合には、塗布液の表面張力の影響で表面CNTが再び横倒し配列となり、後述する本実施形態例の効果が十分に得られないことになる。

- 25    ここでは、保護膜としてアルミニウムを用いたが、堆積材料には、CNT及びこのCNTの上層に堆積する絶縁膜との付着力が大きく、ガラス基板210の耐熱温度範囲内で堆積

可能な材料、例えば、チタン、金及びタングステン等の単体金属、若しくは、窒化チタン及び酸化アルミニウム等の金属化合物、又は、絶縁物質を用いることができる。なお、アルミニウム層 218 の膜厚は、厚いほど表面 CNT 212 a 上での平坦化の効果が向上するので、厚くした場合に、後述する絶縁膜形成時における気泡の発生等の抑制が可能になる。しかし、気相成長法によると成長速度が遅いため、ここでは堆積膜厚を  $0.6 \mu\text{m}$  とした。

次いで、図 19 D に示すように、CNT 膜 212 を被覆したアルミニウム層 218 上に、ポリイミドを  $10 \mu\text{m}$  の厚みに塗布することによって絶縁膜 223 を形成し、更に、絶縁膜 223 上にゲート電極 225 を  $0.2 \mu\text{m}$  の厚みに形成する。これらの工程中でも、CNT 212 a はアルミニウム層 218 によって直立配向状態が保持されるので、横倒した配列とはならない。

引き続き、図 19 E に示すように、フォトリソグラフィ技術を用いて、ゲート電極 225 及び絶縁膜 223 を乾式又は湿式エッチングによって順次に除去し、 $100 \mu\text{m}$  のゲート開口 217 を形成する。この際にも、CNT 212 a はアルミニウム層 218 で保護されており、エッチング処理の影響によって変質する等の不具合は生じない。ここでは、ゲート開口 217 に先行してゲート電極 225 を形成したが、これとは逆に、ゲート電極 225 の形成に先立って絶縁膜 223 にゲート開口 217 を形成することもできる。

次いで、図 19 F に示すように、容器 228 に満たした磷酸又は塩酸等のエッチング溶液 227 に、ゲート開口 217 等を有するガラス基板 210 を浸漬させ、所定時間を経過させることで、ゲート開口 217 から露出するアルミニウム層 218 をエッチング除去する。更に、図 19 G に示すように、少なくともエッチング溶液 227 表面が CNT 膜 212 表面より低くならないように監視しつつ容器 228 内を純水 229 で置換し、その後、容器 228 全体を急速冷凍する。

純水 229 の凍結後に、容器 228 全体を真空チャンバー（図示せず）内に搬送し、温度を  $10^\circ\text{C}$  に保ち、 $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$  以下の気圧（真空）下で 4 時間以上、排気する。これにより、溶液 28 内で凍結した純水 229 が、液相を経由することなく昇華するので、表

面張力の影響を与えることなくCNT 212aの直立配向状態を維持したまま純水229を乾燥・除去することができる(図19H)。

図20は、純水の固相、液相及び気相における圧力と温度との相関関係を示す。図中の矢印は、本実施形態例における洗浄及び乾燥の各手順を示している。点Aは、CNT表面  
5 のアルミニウム層218のエッチング後に純水229で置換した状態を示し、この場合に、CNT膜212の上部は純水(液相)で覆われている。次いで、純水229を凍結することにより、直立配向したCNT 212aがそのままの状態凍結し、固相になる(点B)。

更に、容器228全体を真空チャンバー内で減圧することにより、固相と気相との境界の状態になる(点C)。引き続き、圧力を低下させることにより、純水229は液相を経由  
10 することなく、固相から気相に直接に相変化して昇華する(点D)。これにより、CNT膜212表面のCNT 212aが、純水229の表面張力の影響を受けることなく、直立配向状態を維持したまま乾燥される。また、点Cから圧力を一定にし、温度を上げることにより、固相から気相への相変化を急速に行うこともできる(点E)。

具体的には、チャンバー内の真空度を $1 \times 10^{-1}$  Paに維持し、ガラス基板210の温度  
15 を60℃に維持する。この際の乾燥時間は、ガラス基板210等を含む素子のサイズや凍結時の純水の量にもよるが、例えば素子の面積が $7 \times 7 \text{ cm}^2$ で、純水229の量が20mlの場合には2時間程度が望ましい。

また、図20に示した点Cからの2つの乾燥経路(点D及び点E)は、何れも温度又は圧力を一定に維持するフィードバック機能を備えた装置を用いて実施されることが望まし  
20 い。フィードバック機能を用いない場合には、例えば、点Cから点Dに相変化させるとき気化熱による基板温度の低下が生じて、気化速度が低下する等の不都合が生じることがある。また、点Cから点Eに相変化させる際に、突発的な真空度劣化等の影響が出ると、液相を経由して気化する可能性がある。この際に、フィードバック機能を用いなければ、局所的にCNT 212aの直立配向性が損なわれ、或いは再現性が得られない等の問題が生  
25 じることになる。

本実施形態例では、エッチング溶液227の置換液に純水229を用いたが、液相を経

由せずに固相から気相に相転移できる性質を有するのであれば、不純物を含む水溶液等も用いることができる。

また、上記凍結・乾燥法を用いずに、例えばエタノールやフロリナート等のように、表面張力がエッチング溶液 227 して極めて小さい液体で置換する場合には、その後の乾燥  
5 処理で、CNT 212a の横倒し現象を抑えつつ、CNT 212a を直立配向状態のまま乾燥させることが可能になる。

次に、本発明の第 6 実施形態例の変形例に係る製造方法について説明する。本変形例の製造方法は、図 19F までの工程は第 6 実施形態例と同様であるが、図 19G 以降の洗浄・乾燥法が異なる。つまり、本変形例では、純水 229 に代えて、エッチング溶液 227 を  
10 液体 CO<sub>2</sub> で置換する。

引き続き、液体 CO<sub>2</sub> で満たされた容器 228 を処理装置内に搬送し、処理装置内の圧力を  $7.4 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $75.2 \text{ kg/cm}^2$ ) 以上に、温度を  $31.1^\circ\text{C}$  以上に夫々制御する。上記条件は、液体 CO<sub>2</sub> を超臨界状態に転移させるための値である。超臨界状態とは、液体と気体とが単一相になった状態のことである。液体表面に存在する表面張力は、超臨  
15 界状態では殆どゼロになる。

従って、最終段階で超臨界状態の液体 CO<sub>2</sub> を容器 228 内から除去することにより、CNT 212a の直立配向性を損なうことなく、素子を乾燥させることができる。ここでは、超臨界流体として液体 CO<sub>2</sub> を用いたが、これに代えて、液体状態の窒素 (N<sub>2</sub>)、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O)、キセノン、6 フッ化イオウ (SF<sub>6</sub>) 等を用いることもできる。また、本変形  
20 例においても、第 6 実施形態例と同様に、乾燥工程を圧力及び温度の制御をフィードバック機能を備えた装置内で行うことにより、同様の効果を得ることができる。

ところで、素子の微細化が進行し、ゲート開口 217 の孔径が一層小さくなり、或いは、ゲート電極 225 と CNT 膜 212 との距離（深さ）が大きくなると、粘着シートが CNT 膜表面に到達しなくなり、CNT 212a の直立配向化が困難になる。実際に、ゲート  
25 構造形成後の CNT 直立配向化は、主にゲート開口 217 内の CNT 膜 212 における中心部側の CNT 212a を直立配向させる傾向にあり、CNT 膜面上での直立配向化の均

一性が低下する要因となる。このような傾向は、ゲート開口217の孔径が小さくなるほど増大する。実際に、ゲート開口217の深さを一定(15 $\mu$ m)にし、孔径を変化させた場合に、孔径が60 $\mu$ m以上の場合にはCNT212aの直立配向化とエミッション電流の増大とが観測できるが、孔径が60 $\mu$ m以下の場合には、CNT212aの直立配向化やエミッション電流の増大は殆ど観測できなかった。

これに対し、第6実施形態例及びその変形例では、予めCNT212aを直立配向させ、最終工程までその配向性を維持する手法を採るので、最終工程で粘着シートによるCNT212aの垂直配向化を行う必要はない。従って、ゲート開口217の孔径や深さによる制約を受けることがなく、上述したCNT膜面上での直立配向化の均一性の低下等の不具合が解消できる。

次に、図21A~21Cを参照し、本発明の第7実施形態例の製造方法について説明する。本実施形態例は、最終段階でCNT212aを直立配向させる工程に先立って行われる工程までを示すものであり、CNT膜212の形成に続いてCNT膜212上に絶縁膜223を形成する際に好適な製造方法である。

つまり、図21Aに示すように、図16Fと同様の状態に、バインダ層214を介してガラス基板210上にCNT膜212を固着する。この際に、CNT膜212表面では直立配向するCNT212aが多く観測される。次いで、図21Bに示すように、エタノール等の液体をCNT膜212上に散布し、直立配向しているCNT212aを液体の表面張力で横倒し配列にし、この後、CNT膜212を自然乾燥させる。引き続き、図21Cに示すように、CNT膜212上にアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、又はSOG (Spin on Glass) 等をスピncerで20 $\mu$ mの厚みに絶縁膜223として形成し、更に、焼成処理を施す。

本実施形態例の上記工程により、CNT膜212上に絶縁膜223を形成する際の次の問題点が解消できる。つまり、CNT膜212表面にCNT212aが直立配向していると、バインダ層214を形成する際にCNT膜212内にバインダ用溶剤が馴染まずに微少な気泡が溶け込み、溶媒を除去若しくは焼成処理後の絶縁膜223に気泡や表面の凹凸

が生じる等の不具合を招くおそれがある。例えば、本実施形態例によらない試料では、絶縁膜 2 2 3 中に気泡が生じ、また、スピンコーティング中の CNT 膜 2 1 2 と絶縁膜 2 2 3 との濡れ性が良好にならず、膜厚のばらつきが 5 0 % 以上になった。

これに対し、本実施形態例によると、バインダ用溶剤の塗布工程や絶縁膜形成工程に先  
5 立って CNT 2 1 2 a を横倒し配列にするので、上記不具合の発生を確実に抑制し、バインダ層 2 1 4 や絶縁膜 2 2 3 を適正に形成することができる。このため、本実施形態例による試料では、濡れ性が良好であることによりバインダ層 2 1 4 や絶縁膜 2 2 3 中に気泡が見られず、膜厚のばらつきは 5 % 以下という良好な結果が得られた。

ところで、電界放出型冷陰極を用いて均一で高精細な平面画像表示装置を形成するには、  
10 少なくとも、各画素に 1 つ以上の電子源を配置する必要がある。これは、CNT 膜をエミッタとして用いる場合、各画素に少なくとも 1 本以上の直立配向した CNT を形成することに相当する。

1 画素の面積が  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) であると仮定すると、その中に 1 本以上の直立配向した CNT を配置させるには、少なくとも  $1/S$  以上の直立配向化した CNT の数密度 (個/ $\text{cm}^2$ )  
15 を持つ CNT 膜を形成する必要がある。例えば、30 インチハイビジョンテレビを想定すると、1 画素は  $0.01 \text{ cm} \times 0.03 \text{ cm}$  の長方形状になり、その場合、約 3333 個/ $\text{cm}^2$  以上の直立配向した CNT を有する CNT 膜を形成しなければならないことになる。

図 2 2 は、エミッションサイト数密度における粘着シートの粘着力依存性を示すグラフ  
20 図である。横軸はエミッションサイト数密度を、縦軸は粘着シートの粘着力を夫々示す。測定は、CNT 膜とアノード電極との 2 極管構造で行った。印加電界は  $3 \text{ V}/\mu\text{m}$  である。

粘着シートを用いない場合 (粘着力ゼロ) のサイト数密度は、約 2000 個/ $\text{cm}^2$  である。粘着力の増加とともに、サイト数は増加する傾向を示し、 $0.1 \text{ N}/\text{mm}$  の粘着力では、ほぼ全面に亘って均一なエミッションが得られる ( $25000 \text{ N}/\text{mm}$ )。なお、この  
25 条件で観察したエミッションサイト数密度と直立配向化した CNT の数密度とはほぼ等価であることを走査型電子顕微鏡によって確認した。



粘着シートによる処理を行わない場合のCNT膜を用いて、1画素が $0.01\text{ cm} \times 0.03\text{ cm}$ の長方形から成る平面画像装置を作製した場合には、先に示した条件（約 $3333\text{ 個}/\text{cm}^2$ ）を満たしていないため、発光していない画素が多数見られ、ムラの多い画像になってしまう。更に、発光している画素は、実質的に1本のCNTが電子源として機能  
5 するため、電流変動も大きい。

一方、 $0.004\text{ N}/\text{mm}$ の粘着力でCNTの直立配向化を施したCNT膜を用いて、同様な画素サイズを持つ平面画像装置を作製した場合には、全画素からほぼ均一な発光が観察された。これは、 $0.004\text{ N}/\text{mm}$ の粘着力で配向するCNT密度（ $5000\text{ 個}/\text{cm}^2$ ）が $3333\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上の条件を満たしているからである。但し、この場合には  
10 画素毎の発光強度の変動が大きく、ちらつきが多い画像となる。

更に、 $0.03\text{ N}/\text{mm}$ 以上の粘着力によってCNTの直立配向化を施したCNT膜を用いて、同様な画素サイズを持つ平面画像装置を作製した。その結果、全画素から均一で高輝度の発光が得られた。また、発光強度の変動は少なく、ちらつきは殆ど認められなかった。 $0.03\text{ N}/\text{mm}$ 以上の粘着力で配向するCNT密度は $17000\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上で  
15 あり、これは必要とされる条件（ $3333\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上）の約5倍以上に相当する。

すなわち、1画素当たり約5本以上の直立配向したCNTが存在することになる。ここで得られた低電流変動化は、1本のCNTから放出される電子流の変動が、複数のCNTによって統計的に平均化されるためである。このような電流変動の低減は、可能な限り粘着力の大きなシートにて処理することにより達成可能であるが、 $0.03\text{ N}/\text{mm}$ 以上の  
20 シートを用いれば、肉眼では殆どちらつきのない画像を得ることができた。

従って、均一で高精細な平面画像表示装置を形成するには、少なくとも $1/S$ 以上の直立配向化したCNTの数密度（ $\text{個}/\text{cm}^2$ ）を持つCNT膜を形成する必要があり、望ましくは、 $5/S$ 以上の直立配向化したCNTの数密度（ $\text{個}/\text{cm}^2$ ）を持つCNT膜を用いればよい。

25 なお、以上述べた直立配向化CNTの数密度条件は、画素全体に亘ってCNT膜が存在する場合についてであるが、3極管構造のエミッタの場合には、CNT膜の画素に占める

割合が他の構造物、即ちゲート電極によって減少する。画素の面積に占める露出したCNT膜の面積の割合をCNT膜の占有率 $r$  (%)と定義すると、先に示した条件は次のようになる。

均一で高精細な平面画素表示装置を形成するには、少なくとも $100 / (S \times r)$ 以上の直立配向化したCNTの数密度 (個/cm<sup>2</sup>) を持つCNT膜を形成することが必要であり、望ましくは、 $500 / (S \times r)$  以上の直立配向化したCNTの数密度 (個/cm<sup>2</sup>) を持つCNT膜を用いればよい。

上記第4～7実施形態例の製造方法では、CNT膜を用いながら均一で安定な放出電流を発生させ、良好なエミッション特性を奏するエミッタ、該エミッタを用いた電界放出型冷陰極、及び該電界放出型冷陰極を用いた平面画像表示装置を得ることができる。

実施形態例1～3の何れかの構成と、実施形態例4～7の何れかの構成とを組み合わせることが出来る。この場合、粒状の不純物を含むCNT膜では、バンドル化していないCNTが分布しているため、粘着シート等により直立配向を行うと、CNTが独立して直立する。このような独立且つ直立配向したCNTは、電圧を印加した際に電界集中が起こりやすく、エミッションが得やすくなる。この「バンドル化」は、マルチウォール (多重環状) のCNTに比してシングルウォール (単環状) のCNTで起こりやすい。従って、上記の粒子不純物を含むことにより、バンドル化を防ぐ効果は、シングルウォールCNT膜で顕著である。

一方、マルチウォールCNT膜では、バンドル化は比較的起こりにくい。その場合でも、粒子状不純物を含むことにより、CNTは分散して直立することになる。このようなCNT膜では、密集して直立するCNT膜よりも電界がCNT先端に集中しやすくなり、より低い電圧でエミッションするようになる。

また、粒状不純物を含むCNT膜では固着力が高まるので、粘着シート等により直立配向する場合、CNTの根本は膜に固定されたまま先端部が引っ張られ直立しやすくなり、CNT膜そのものが剥離し、或いは、部分的にCNT膜が脱離するなどによるCNT膜の破壊のおそれが高減する。更に、粒状不純物を含むCNT膜では、粘着力の大きなシート

を用いることが可能になり、粘着力の許容範囲が拡がり、より効率的に直立配向させることができる。

更に、粒状不純物を含むCNT膜では固着力が高まるので、粘着シートによって直立配向する場合に、CNT先端部が引っ張られ、先端部で分断される場合がある。このように分断された先端部は、分断前のCNTよりも細くなることが多い。従って、電界集中がより起こりやすくなり、より低電圧下で電子放出が生じ、或いは、一定電圧下でのエミッション電流が増加する。

図23を参照すると、本発明の第8実施形態例に係る製造方法で製造された電界放出型冷陰極が示されている。エミッタを成すCNTは、アーク放電法やレーザーアブレーション法等で作製可能であるが、このCNTは、アーク放電を用いて作製している。

電界放出型冷陰極は、ガラス基板301上に、図23の左右方向に相互に平行に延在する複数の帯状で且つ膜厚が $0.5\mu\text{m}$ の導電層302を有している。各導電層302上には夫々、同じ幅のCNT層303が堆積されてカソード（エミッタ）ライン310が形成されている。また、CNT層303を含むガラス基板301の全面を覆うように、SOG（Spin On Glass）、若しくは、ポリイミド、アクリル樹脂等が $1.5\mu\text{m}$ 及び $5\mu\text{m}$ の厚みに夫々滴下・塗布（スピコート）されて、第1絶縁層304及び第2絶縁層305に形成されている。これら順次に積層された組成が異なる第1絶縁層304及び第2絶縁層305によってゲート絶縁層（積層（多層）絶縁層309）が構成される。

第2絶縁層305上には、 $0.5\mu\text{m}$ の厚みを有する帯状のゲート電極層306が、カソードライン310と直交する方向に且つ相互に平行に延在してゲートライン311をなしている。カソードライン310とゲートライン311との交差部分には、電子放出部を構成する所定径（例えば $50\mu\text{m}$ ）のゲート開口307が形成されており、このゲート開口307に露出するCNT層303がエミッタを構成する。

電子放出部が形成された上記ガラス基板301の上方には、RGB（赤、緑、青）の蛍光体が塗布されたアノードパネルが、ガラス基板301と所定の間隔をあけて対向して配置されている。これにより、カソードライン310及びゲートライン311に選択的に電

圧を印加することによって表示動作を行う平面画像表示装置が構成される。また、ガラス基板 301 とアノードパネルとの間の空間は、真空中に保持される。

上記構成の電界放出型冷陰極を有する平面画像表示装置では、積層構造の第 1 絶縁層 304 及び第 2 絶縁層 305 の存在によってゲート電極層 306 が平坦化されるので、任意の画素以外からの電子放出やゲート電極層 306 で制御不能な電子放出が生じることなく、長時間に亘って安定な電子放出を維持することができる。

ここで、CNT 層 303 に含まれる CNT をアーク放電法で製造する処理について説明する。まず、図示しない反応容器内に 66500 Pa (500 Torr) のヘリウム (He) ガスを満たし、触媒金属を含む 2 本の炭素棒 (図示せず) の各先端を相互に対向させ、双方の炭素棒の間でアーク放電を発生させる。これにより、陰極側の炭素棒表面と反応容器の内壁とに夫々、CNT を含んだ固体を堆積する。アーク放電は、例えば 18 V の電圧を双方の炭素棒の間に印加し、100 A の電流を流して行う。

堆積した上記固体中には、CNT 以外に、直径 10 ~ 100 nm 程度の粒径のグラファイト、アモルファスカーボン、或いは触媒金属等が含まれる。ここで得られる CNT は単層ナノチューブであり、その直径が 1 ~ 5 nm、長さが 0.5 ~ 100  $\mu$ m、平均長さが 2  $\mu$ m 程度とされる。アーク放電以外にレーザアブレーション法を用いて作製した CNT も、基本的に上記アーク放電法で作製した CNT と同等のサイズを有する。

図 24 A ~ 24 F を参照して、第 8 実施形態例に係る製造方法を説明する。図 24 に示すように、ガラス基板 301 上に、化学的気相成長 (CVD) 法等で導電層 302 を形成し、図 24 B に示すように、導電層 302 上に CNT 層 303 を形成する。この場合、前述のように生成した CNT を、エタノール、又は下地との密着性を高めるためのバインダ中に分散し、スクリーン印刷や、噴霧等の手法によって導電層 302 上に堆積する。

次いで、図 24 C に示すように、CNT 層 303 上に第 1 絶縁層 304 を形成する。この際、CNT 層 303 上に第 1 絶縁層 304 として、SOG (Spin on Glass) をスピナーによって 1.5  $\mu$ m の厚みに塗布した後、窒素雰囲気中にて 400  $^{\circ}$ C で SOG を焼成する。更に、図 24 D に示すように、第 1 絶縁層 304 上に、再び SOG をスピナー

ターで $2\mu\text{m}$ の厚みに塗布した後、焼成を行って第2絶縁層305を形成する。引き続き、図24Eに示すように、第2絶縁層305上に、アルミニウム等の金属膜をスパッタリングによって $0.5\mu\text{m}$ の厚みに堆積して、ゲート電極層306を形成する。

更に、図24Fに示すように、フォトリソグラフィ技術を用いて、ゲート電極層306、第2絶縁層305及び第1絶縁層304を貫通してCNT層303の一部を露出させるゲート開口307を形成する。このゲート開口307から露出したCNT層303がエミッタ303bを構成する。なお、ガラス基板301に代えて導電性基板を用いることができる。この場合、導電層302は不要となる。

図24Gは、第8実施形態例の製造方法で製造された電界放出型冷陰極の詳細を示す。上記手法によって堆積したCNT層303は、平均的に $2\mu\text{m}$ 程度の凹凸を持つCNTの塊（巨視的な凹凸）と、ランダムに突出したCNTからなる凹凸（微視的な凹凸）が観察される。微視的な凹凸は、大きいときでは $3\mu\text{m}$ にも及ぶ。巨視的な凹凸は、生成後のCNTを精製し、或いは、CNTを機械的に又は化学的に分断することで、CNTとそれ以外の不純物相互の凝集力や、CNT相互の凝集力を低下させるために $2\mu\text{m}$ 以下に低減することが可能である。

微視的な凹凸は殆ど変化することなく、最大で $2\mu\text{m}$ 程度である。CNT層303の直上の第1絶縁層304は、膜厚が $1.5\mu\text{m}$ の塗布膜であるので、平坦性が良好である。但し、第1絶縁層304のみでは完全にCNT層303を被覆することはできない。

引き続き、第1絶縁層304の上層に第2絶縁層305を $2\mu\text{m}$ の厚みに塗布することにより、導電層302とゲート電極層306との間の絶縁性を高めることができ、更に、第2絶縁層305及びゲート電極層306の平坦化が実現できる。第1絶縁層304の膜厚は、ここでは $1.5\mu\text{m}$ に設定したが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上で且つ $2\mu\text{m}$ 以下であれば、欠陥の少ない良好な絶縁層が形成できる。

これに対し、 $2\mu\text{m}$ 以上の絶縁層を一度に塗布した場合には、図29に示すように、クラック部314や気泡315が入り易いことになる。これは、絶縁材料を塗布し焼成する過程で、CNT層303の微細な凹凸間に取り残された気泡がそのまま残留し、或いは、

気泡が相互に凝集して亀裂を形成するためである。また、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の絶縁層を形成した場合には第1の絶縁層での平坦化が不十分になり、第2の絶縁層形成時に欠陥が導入される。したがって、第1の絶縁層が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の場合には本発明の効果が得られにくかった。

- 5 上記欠陥は、通常の半導体プロセスでは殆ど見られない現象であるため、ナノメートル若しくはマイクロメートルオーダーの凹凸を持つCNT層における特異な現象であるといえる。 $2\ \mu\text{m}$ 以上の絶縁層を形成する際に導入された欠陥は、ゲート電極層306の形成過程で、電極材料がクラック部314（図29）に入り込み、絶縁性を低下させる要因になる。更に、大気中の空気が閉じ込められた気泡315は、電界放出型冷陰極の真空中での動作時  
10 に膨張して素子を破壊する場合がある。

これに対して、 $2\ \mu\text{m}$ 以下の絶縁層を塗布した場合には、気泡が発生する箇所と表面との距離が短くなり、焼成の過程で気泡が表面に達し易く、閉じ込められることが少なくなるので、欠陥の少ない絶縁層の形成が可能となる。

- 従って、第1絶縁層304を $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且つ $2\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚に塗布することにより、その後の絶縁層形成過程で絶縁層中に欠陥を発生させることなく、絶縁性を確保することができる。更に、ゲート電極層306も平坦化することができるので、アノード電界によるゲート電極表面からのエミッションを抑制することができる。  
15

- なお、第1絶縁層304は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等を塗布することによっても本発明の効果をを得ることができる。但し、SOGは低粘性でしかもCNTとの濡れ性が良好であるため、ここではSOGを用いた。また、第2絶縁層305には塗布膜を用いたが、スパッタやCVD等の気相での堆積法を用いても、図28に示すような鋭利な突起が形成されないため、これらの手法を用いることもできる。  
20

- 図25A～25Iを参照し、本発明の第9実施形態例の製造方法を説明する。図25A及び25Bに示すように、第8実施形態例と同様にして、ガラス基板301上に導電層302及びCNT層303を順次に形成する。  
25

次いで、図25Cに示すように、CNT層303上に、 $200\sim600\text{nm}$ の厚みの中

間層 308 をスパッタリングによって形成する。その後、第 1 実施形態例と同様にして、  
図 25D に示すように、中間層 308 上に、 $0.2\ \mu\text{m}$  以上且つ  $2\ \mu\text{m}$  以下の第 1 絶縁層  
304 を塗布によって堆積する。

引き続き、図 25E、25F に示すように、第 1 絶縁層 304 上に第 2 絶縁層 305 及  
びゲート電極層 306 を順次に形成し、更に、図 25G に示すように、ゲート電極層 30  
6、第 2 絶縁層 305、第 1 絶縁層 304 及び中間層 308 をエッチング除去することによ  
ってゲート開口 307 を形成する。中間層 308 は、その上に絶縁材料を塗布する際に、  
CNT 層 303 と第 1 絶縁層 304 との濡れ性をより高めると共に、CNT 層 303 と第  
1 絶縁層 304 との付着力を向上させる効果を奏する。中間層 308 には、第 1 絶縁層 3  
10 04 との濡れ性に優れ、ガラス基板 301 の耐熱温度以下で成膜可能な材料が適している。  
例えば、アルミニウムやチタン等の単体金属、若しくは窒化チタン等の金属化合物が挙げ  
られる。

図 26 は、本発明の第 10 実施形態例に係る方法で製造された電界放出型冷陰極の断面  
構造図である。この電界放出型冷陰極は、第 9 実施形態例に係る方法で製造された電界放  
15 出型冷陰極とほぼ同様であるが、第 1 絶縁層 304 の開口径がゲート電極層 306 及び第  
2 絶縁層 305 の開口径よりも大きい構造を有する。

本実施形態例では、上記のように第 1 絶縁層 304 の開口径を大きく形成し、第 1 絶縁  
層 304 及び第 2 絶縁層 305 で構成される絶縁層に段差部 318 を設けることにより、  
ゲート開口 307 の内周縁部付近に CNT の突起 303c がある場合でも、第 1 絶縁層 3  
20 04 の開口内面がゲート開口 307 の内周面から後退することで、ゲート電極層 306 の  
縁部下面とエミッタ 303b の表面との間の距離 17 が、図 29 に示した場合よりも延び  
る。このため、ゲート開口 307 内周面での実質的な電界強度が低下し、絶縁不良が大幅  
に低減するので、絶縁破壊が防止できる。

更に、CNT を用いたエミッタの場合、駆動中の局所的な放電によってエミッタ表面の  
25 CNT が、第 1 絶縁層 304 及び第 2 絶縁層 305 のゲート開口 307 内での露出面に飛  
散し、そこで吸着ガスや絶縁材料を真空中に再放出させ、素子破壊を生じることがある。

しかし、本実施形態例に係る電界放出型冷陰極は、絶縁層 304 及び第 2 絶縁層 305 で構成される絶縁層の内周面に段差部 318 を有するので、飛散した CNT を段差部 318 に捕獲すると共に放電を抑制できるので、素子破壊が防止できる。

図 27 は、本発明の第 11 実施形態例に係る製造方法で製造された電界放出型冷陰極を示す。第 9 及び第 10 実施形態例では、絶縁層を 2 層構造にした例を挙げたが、本実施形態例では、2 層を超える多層絶縁層に形成することによって、更に絶縁特性を向上させている。

つまり、本実施形態例の電界放出型冷陰極では、CNT 層 303 上に、第 1 絶縁層 304、第 2 絶縁層 305 及び第 3 絶縁層 319 から成る積層絶縁層 309 を備えるので、例えば、中間に位置する第 2 絶縁層 305 の開口径を、ゲート電極層 306 のゲート開口径よりも大きくして段差部 318 を形成することにより、第 8 実施形態例の製造方法で製造された電解放出型冷陰極と同様の利点が得られる。

以上のように、絶縁層を多層化し、少なくとも 1 層以上の開口径をゲート電極層 306 のゲート開口径よりも大きくして段差部 318 を設けることにより、ゲート電極層 306 の縁部下面とエミッタ 303b の表面との間の距離 17 を著しく増加させ、絶縁破壊を抑制することができる。これらの段差部 318 を有する構成は、中間層 308 を有する第 2 実施形態例に適用することもできる。その場合は、中間層 308 又は第 1 絶縁層 304 における開口径をゲート電極層 306 の開口径よりも大きくする。

また、段差部 318 は、エッチングレート若しくは耐薬品性の異なる絶縁材料を積層することによって、容易に形成することができる。例えば、図 27 に示した 3 層構造では、導電層 302 上に SOG を 1.5  $\mu\text{m}$  の厚みに塗布した後、SOG の上層にポリイミドを 1  $\mu\text{m}$  の厚みに形成する。更に、ポリイミドの上層に SOG を再度 1  $\mu\text{m}$  の厚みに塗布する。次いで、フォトリソグラフィ技術を用いて、ゲート電極層 306 を開口させた後に、積層絶縁層 309 の内で、最上層の SOG (19) に対して、異方性ドライエッチング若しくはフッ酸によるウエットエッチングを施す。

引き続き、ポリイミド 5 に、酸素プラズマによる等方エッチングを施し、その開口径を



ゲート電極層 306 の開口径よりも大きくする。CNT は、酸素プラズマに対してガス化しエッチングされるが、この場合には、まだ開口されていない最下層の SOG4 がマスクの役割を果たすため、CNT に対する影響は無い。この後、最下層の SOG4 に、最上層の SOG19 と同様のエッチングを施すことにより、ゲート開口 307 の内面に段差部 318 を有する積層構造が得られる。

上記第 8 ～ 11 実施形態例では、CNT 膜を用いながら均一で安定な放出電流を発生させ、良好なエミッション特性を奏するエミッタ、該エミッタを用いた電界放出型冷陰極、及び該電界放出型冷陰極を用いた平面画像表示装置を得ることができる。

実施形態例 4 ～ 7 の何れかの構成と、実施形態例 8 ～ 11 の何れかの構成とを組み合わせることができる。この場合、絶縁膜を多層構造とすることにより、絶縁膜表面の平坦性が向上し、上部のゲート電極の絶縁膜への固着力が高まる。この状態で粘着シート等によって CNT 膜に表面処理を行うと、粘着シートによるゲート電極の剥離が起こりにくくなり、粘着力の大きなシートを用いることが可能になり、粘着力の許容範囲が広がる。

また、絶縁膜を多層構造とすることにより、絶縁膜表面の平坦性が向上し、絶縁膜を薄くしても平坦な絶縁膜の形成が可能になる。このことは、従来の単層の絶縁膜よりも薄膜化が可能になることを意味する。このような薄膜化された絶縁膜構造のエミッタに、粘着シートによる表面処理を行った場合には、シートから CNT 膜への距離が近づくことにより、シートの接する CNT 膜面積が広がり、特にエミッタ面の周辺部にもシートが回り込むことが可能になり、広い面積でシートによる直立配向が可能になる。

特に開口の周辺部は、開口の中央部分よりもゲート電極に近接しており、電極電圧の影響を大きく受けるため、エミッションの制御性が良くなる。このため、特にアノード電極の影響が小さいときには、ゲート電圧によりエミッション量が定まり、より低電圧で駆動可能である。

以上、本発明をその好適な実施形態例に基づいて説明したが、本発明の CNT 膜及びその製造方法並びに CNT 膜を用いた電界放出型冷陰極及び画像表示装置は、上記実施形態例の構成にのみ限定されるものではなく、上記実施形態例の構成から種々の修正及び変更

を施したC N T膜及びその製造方法並びにC N T膜を用いた電界放出型冷陰極及び画像表示装置も、本発明の範囲に含まれる。

## 請 求 の 範 囲

1. カーボンナノチューブ（CNT）及び粒子状不純物を含むCNT膜であって、断面及び表面構造におけるCNTと粒子状不純物との面積比が0.5 : 99.5 ~ 40 : 60  
5 の範囲に設定されていることを特徴とするCNT膜。
2. 前記粒子状不純物が、前記CNTを製造する際に該CNTと共に得られる不純物から成ることを特徴とする、請求項1に記載のCNT膜。
3. 前記粒子状不純物が、CNT相互間の隙間を埋め込むバインダ材として機能し、該バインダ材とは別のバインダ材が更に添加されることを特徴とする、請求項1又は2に記  
10 載のCNT膜。
4. 前記別のバインダ材が有機物から成ることを特徴とする、請求項3に記載のCNT膜。
5. 前記有機物が、アクリル、ニトロセルロース、及びポリイミド樹脂の内の少なくとも1つを含む材料で構成されることを特徴とする、請求項4に記載のCNT膜。
- 15 6. CNTと前記粒子状不純物とが前記CNT膜中に占める充填率が70%以上であることを特徴とする、請求項1~5に記載のCNT膜。
7. 前記CNT膜が、順次に積層された2層以上の積層膜で構成され、該積層膜の各層におけるCNT、粒子状不純物及び別のバインダ材の含有比率が夫々別個に設定されていることを特徴とする、請求項3~6の内の何れか1項に記載のCNT膜。
- 20 8. 前記CNT、粒子状不純物及び別のバインダ材の内で、上層ほどCNTの含有比率が高く、下層ほど前記粒子状不純物及び別のバインダ材の含有比率が高いことを特徴とする、請求項7に記載のCNT膜。
9. 最上層におけるCNTの含有比率が80~90%、最上層以下の層におけるCNT以外の含有比率が70~80%、最下層における前記別のバインダ材の含有比率が60~  
25 70%であることを特徴とする、請求項8に記載のCNT膜。
10. 請求項1~9の内の何れか1項に記載のCNT膜を用いたことを特徴とする電界

放射型冷陰極。

1 1. 請求項 1～9 の内の何れか 1 項に記載の CNT 膜を製造する製造方法であって、  
前記粒子状不純物から成るバインダ材及び／又は前記別のバインダ材を CNT のエッチ  
ングレートよりも速い材料で構成して、前記 CNT 膜をパターニングすることを特徴とす  
る CNT 膜の製造方法。

1 2. 前記 CNT 膜のパターニング工程において残存させた CNT 膜領域では、CNT  
と共に前記バインダ材及び／又は別のバインダ材も残存させることを特徴とする、請求項  
1 1 に記載の CNT 膜の製造方法。

1 3. 相互に同じ工程で同時に得られた CNT 及び粒子状不純物を用いることを特徴と  
する、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の CNT 膜の製造方法。

1 4. 相互に異なる工程で得られた CNT 及び粒子状不純物を用いることを特徴とする、  
請求項 1 1 又は 1 2 に記載の CNT 膜の製造方法。

1 5. チャンバ内で相互に対向する一対の炭素棒を用いてアーク放電を行い、前記チャ  
ンバ内の天板、側板及び底板の夫々に CNT 及び粒子状不純物を堆積させ、該堆積物を用  
いて CNT 膜を製造する製造方法であって、

前記チャンバ内の天板及び側板に夫々堆積した天板堆積物及び側板堆積物を回収し、回  
収した前記天板堆積物及び側板堆積物の双方を所定の重量比率で混合して混合材料を生成  
し、該混合材料における前記粒子状不純物を該混合材料中の CNT 相互間の隙間を埋める  
材料として用いたことを特徴とする CNT 膜の製造方法。

1 6. 前記側板堆積物と前記天板堆積物とを用いて、断面及び表面構造における CNT  
と粒子状不純物との面積比が 0.5 : 99.5～40 : 60 の範囲を満たすように CNT  
と粒子状不純物との含有量を調整することを特徴とする、請求項 1 5 に記載の CNT 膜の  
製造方法。

1 7. 請求項 1～9 に記載の CNT 膜を製造する方法であって、CNT 膜表面を直立配  
向させる工程を有することを特徴とする CNT 膜の製造方法。

1 8. 請求項 1 1～1 7 の内の何れか 1 項に記載の CNT 膜の製造方法によって製造さ

れたCNT膜を用いたことを特徴とする電界放射型冷陰極。

19. 前記CNT膜が前記CNT及び粒子状不純物を含有する電子放出面を構成し、該電子放出面には500nmを超える粒径の粒子状不純物は含まれないことを特徴とする、請求項18に記載の電子放出型冷陰極。

5 20. 請求項19に記載の電子放出型冷陰極を用いたことを特徴とする電界放出型画像表示装置。

21. 基板上に、複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むエミッタを構成するCNT膜を形成し、

前記CNT膜表面のCNTを直立配向させることを特徴とするエミッタの製造方法。

10 22. 前記CNTの直立配向工程では、前記CNT膜上に粘着シートを付着させ、次いで該粘着シートを引き剥がすことによってCNTを直立配向させることを特徴とする、請求項21に記載のエミッタの製造方法。

23. 前記CNTの直立配向工程に先立って、前記CNT膜上に絶縁膜を介して電極を形成する工程と、前記電極及び絶縁膜に複数の開口を形成する工程とを含み、前記CNT  
15 の直立配向工程では前記開口内のCNTを直立配向させることを特徴とする、請求項21に記載のエミッタの製造方法。

24. 前記直立配向工程が、前記開口内に粘着シートを進入させ、次いで該粘着シートを引き剥がす工程を含むことを特徴とする、請求項23に記載のエミッタの製造方法。

25 25. 前記絶縁膜及び電極の形成工程に先立って前記CNT膜表面のCNTを直立配向させ、且つ、該CNT膜上に微粒子を含んだカバー膜を形成する工程を有し、前記直立配向工程が、前記開口内に粘着シートを進入させ、次いで該粘着シートを引き剥がして前記カバー膜の少なくとも一部を除去する工程を含むことを特徴とする、請求項23に記載のエミッタの製造方法。

26. 前記粘着シートを用いた直立配向の工程が減圧下で行われることを特徴とする、  
25 請求項24又は25に記載のエミッタの製造方法。

27. 前記粘着シートが通気性を有することを特徴とする、請求項24～26の内の何

れか 1 項に記載のエミッタの製造方法。

28. 前記粘着シートの表面には、前記複数の開口に進入する粘着性凸部が形成されていることを特徴とする、請求項 24～27 の内の何れか 1 項に記載のエミッタの製造方法。

29. 前記粘着性凸部が、前記複数の開口より小さく配列されることを特徴とする、請求項 28 に記載のエミッタの製造方法。

30. 前記粘着シートの粘着力が、 $0.002\text{ N/mm}$  を超え且つ  $0.2\text{ N/mm}$  未満であることを特徴とする、請求項 24～29 の内の何れか 1 項に記載のエミッタの製造方法。

31. 基板上に、複数のカーボンナノチューブ (CNT) を含むエミッタを構成する CNT 膜を形成し、

前記 CNT 膜の CNT を直立配向させ、該直立配向させた CNT 膜上に金属保護膜を形成し、

前記金属保護膜を含む基板全体をエッチング溶液中に浸漬させて前記金属保護膜を除去することを特徴とするエミッタの製造方法。

32. 前記金属保護膜の除去工程に先立って、前記金属保護膜上に絶縁膜を介して電極を形成する工程と、前記電極及び絶縁膜に複数の開口を形成する工程とを含み、前記金属保護膜の除去工程では前記開口内の金属保護膜をエッチング除去することを特徴とする、請求項 31 に記載のエミッタの製造方法。

33. 前記金属保護膜の除去工程に後続して、前記開口内に露出する前記 CNT 膜を液面下に維持しつつ前記エッチング液を水に置換する工程と、前記水を凍結させてから昇華させ前記 CNT 膜における直立配向状態の CNT を乾燥させる工程とを有することを特徴とする、請求項 32 に記載のエミッタの製造方法。

34. 前記金属保護膜の除去工程に後続して、前記開口内に露出する前記 CNT 膜を液面下に維持しつつ前記エッチング液を超臨界流体に置換する工程と、前記超臨界流体を超臨界状態に移転させて除去し前記 CNT 膜を乾燥させる工程とを有することを特徴とする、請求項 32 に記載のエミッタの製造方法。

35. 前記超臨界流体が、液体状態の $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、キセノン及び $\text{SF}_6$ の内の少なくとも1つを含むことを特徴とする、請求項34に記載のエミッタの製造方法。

36. 前記金属保護膜の除去工程に後続して、前記開口内に露出する前記CNT膜を液面下に維持しつつ前記エッチング液を、該エッチング液より表面張力が小さい溶液に置換  
5 してから前記CNT膜を乾燥させることを特徴とする、請求項32に記載のエミッタの製造方法。

37. 前記乾燥工程が、一定の圧力及び／又は一定の温度のもとで実施されることを特徴とする、請求項33、34及び36の内の何れか1項に記載のエミッタの製造方法。

38. 複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むCNT膜を用いて電極を製造する  
10 製造方法において、

前記CNT膜を所定の溶液で濡らしてCNTを横倒し配列させた後に前記CNT膜上に所定膜を形成することを特徴とするエミッタの製造方法。

39. 請求項20～38の内の何れか1項に記載のエミッタの製造方法で製造されたエミッタを有することを特徴とする電界放出型冷陰極。

15 40. 請求項39に記載の電界放出型冷陰極を有することを特徴とする平面画像表示装置。

41. 1つの画素の面積が $S$  ( $\text{cm}^2$ )である平面画像表示装置において、

直立配向したCNTの数密度が $1/S$  (個/ $\text{cm}^2$ )以上であることを特徴とする平面画像表示装置。

20 42. 基板上に形成され複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含みエミッタを構成するCNT層と、夫々が該CNT層上に順次に形成され双方を貫通する開口から前記CNT層の表面を露出させるゲート絶縁層及びゲート電極層とを備え、前記エミッタ及びゲート電極層の夫々に電圧を印加して前記エミッタ表面から電子を放出させる電界放出型冷陰極において、

25 前記ゲート絶縁層が、順次に積層された2層以上の多層絶縁層によって構成されることを特徴とする電界放出型冷陰極。

43. 前記CNT層とゲート絶縁層との間に更に中間層が形成されていることを特徴とする、請求項41に記載の電界放出型冷陰極。

44. 前記CNT層直上の絶縁層が $0.2\mu\text{m}$ 以上且つ $2\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有することを特徴とする、請求項42又は43に記載の電界放出型冷陰極。

5 45. 前記多層絶縁層において少なくとも1層の絶縁層における前記開口の径が、前記ゲート電極層における前記開口の径よりも大きいことを特徴とする、請求項42～44の内の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極。

46. 請求項42～45の内の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極を備えることを特徴とする平面画像表示装置。

10 47. 基板上に、導電層と、複数のカーボンナノチューブ(CNT)を含むCNT層と、順次に積層された2層以上の多層絶縁層から成るゲート絶縁層と、ゲート電極層とをこの順に形成し、

前記ゲート電極層及びゲート絶縁層をエッチング除去して開口を形成し、該開口から前記CNT層の表面を露出させてエミッタに形成することを特徴とする電界放出型冷陰極の

15 製造方法。

48. 前記CNT層とゲート絶縁層との間に中間層を形成する工程を更に含むことを特徴とする、請求項47に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

49. 前記CNT層直上の絶縁層を $0.2\mu\text{m}$ 以上且つ $2\mu\text{m}$ 以下の厚みの塗布膜で構成することを特徴とする、請求項47又は48に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

20 50. 前記塗布膜がSOG(Spin on Glass)から成ることを特徴とする、請求項49に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

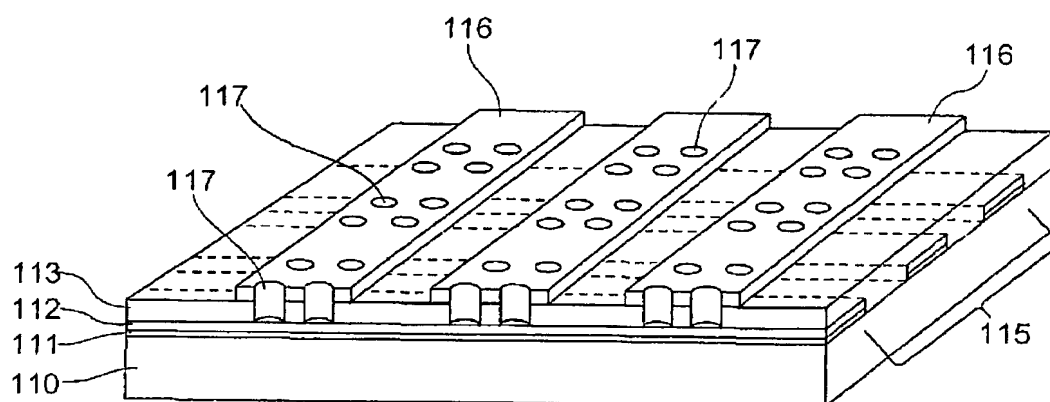
51. 前記ゲート絶縁層における少なくとも1層の絶縁層の開口径を前記ゲート電極層の開口径よりも大きく形成することを特徴とする、請求項47～50の内の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

25 52. 前記CNT膜を直立配向させる工程を更に有することを特徴とする請求項47～51の内の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。



53. 請求項47～52の内の何れか1項に記載の電界放出型冷陰極の製造方法によって形成された電界放出型冷陰極を備えることを特徴とする平面画像表示装置。

FIG. 1



2/29

FIG. 2A

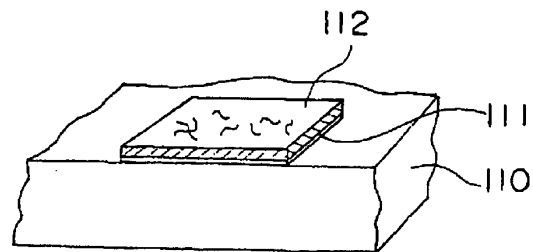


FIG. 2B

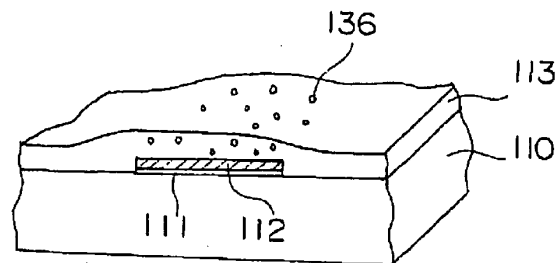


FIG. 2C

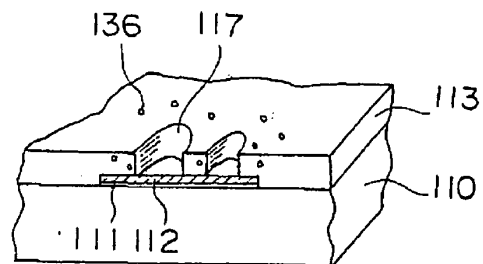


FIG. 2D

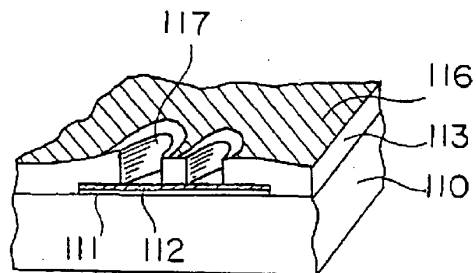
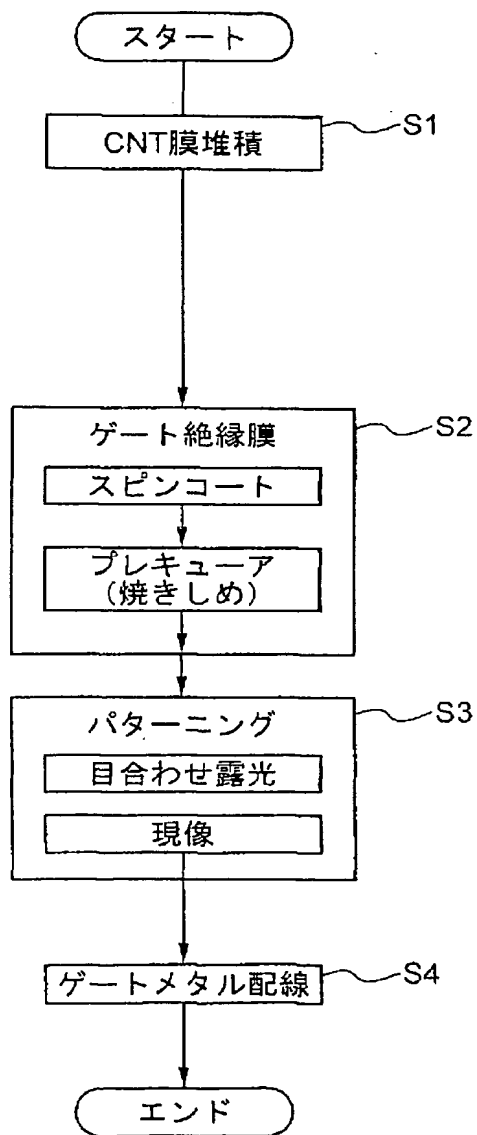


FIG. 3



4/29

FIG. 4

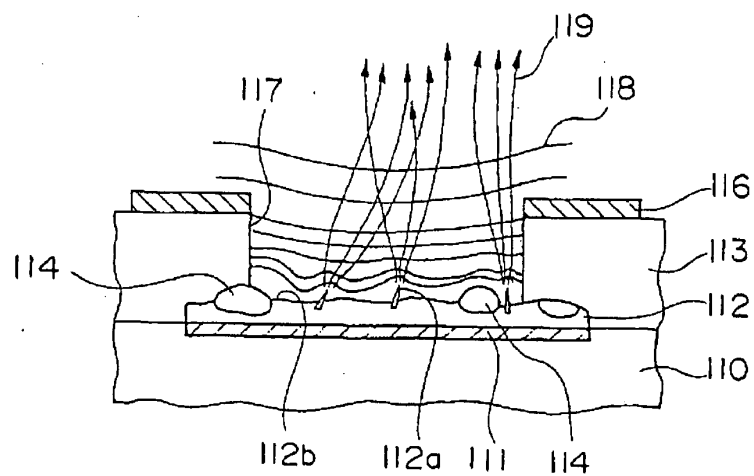


FIG. 5

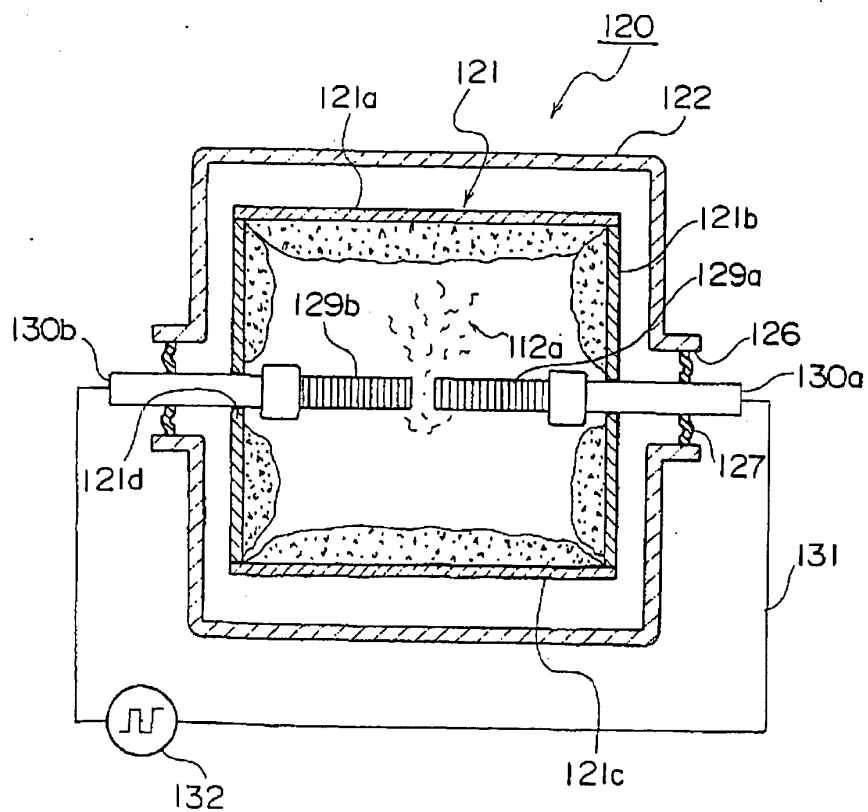
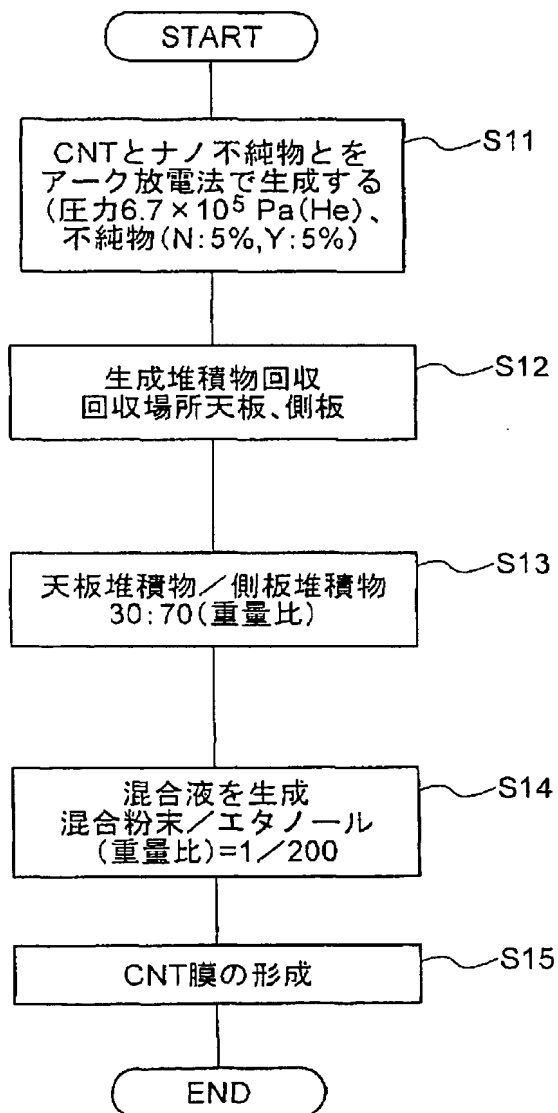


FIG. 6



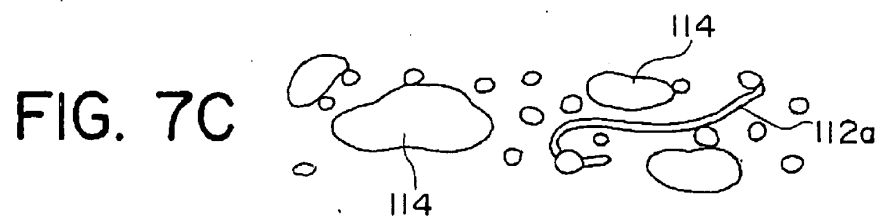
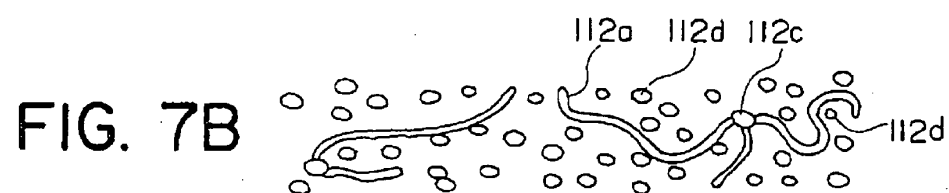
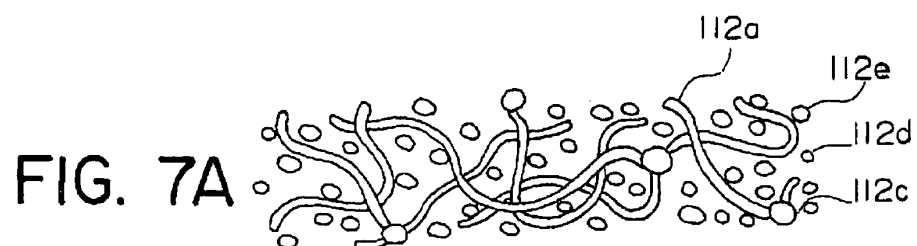


FIG. 8A

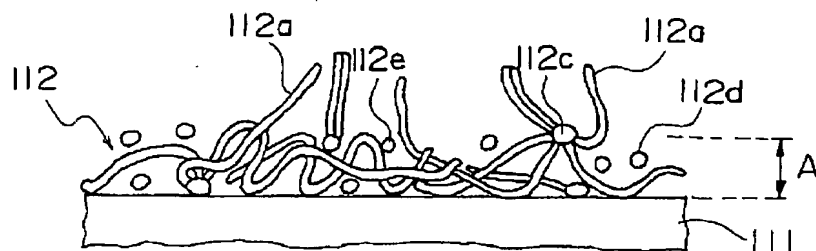


FIG. 8B

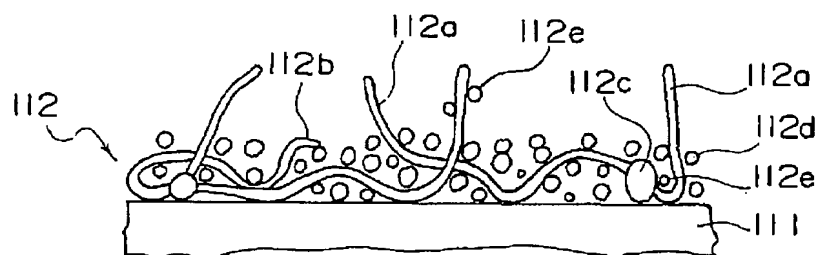
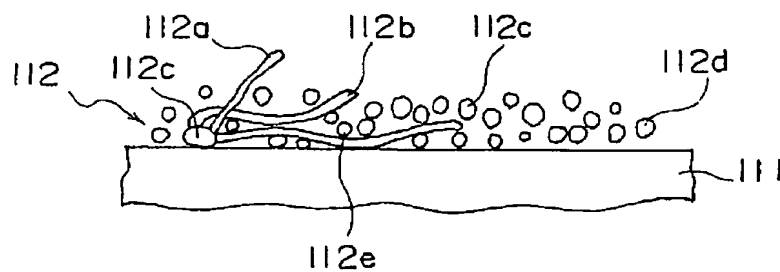


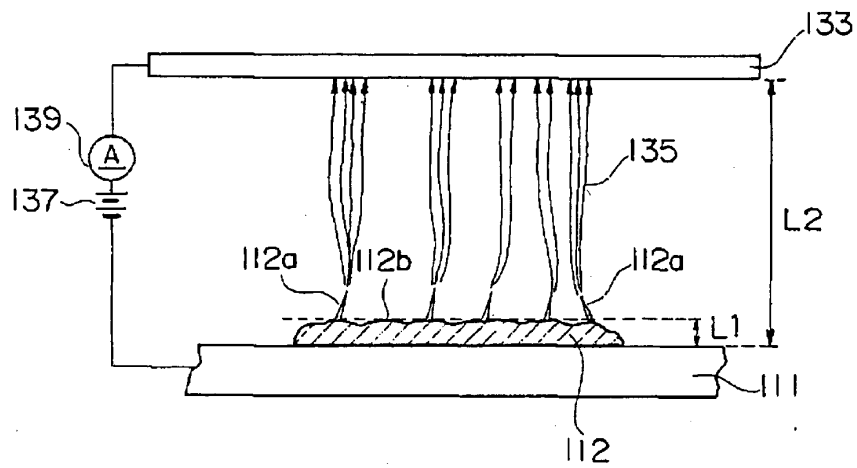
FIG. 8C





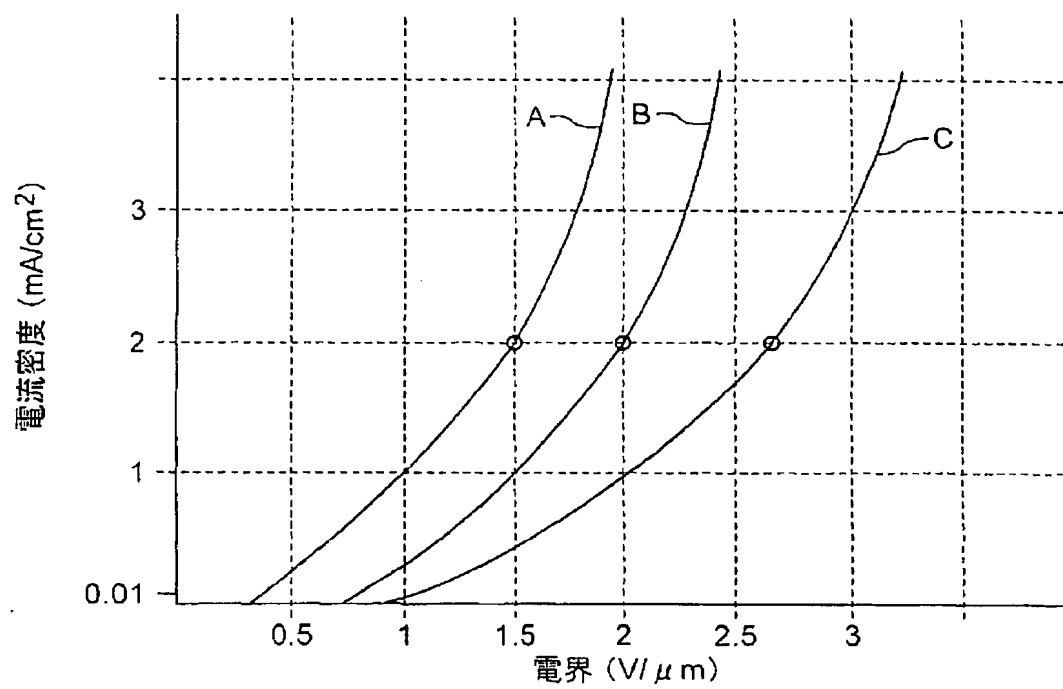
8/29

FIG. 9



9/29

FIG. 10



10/29

FIG. 11

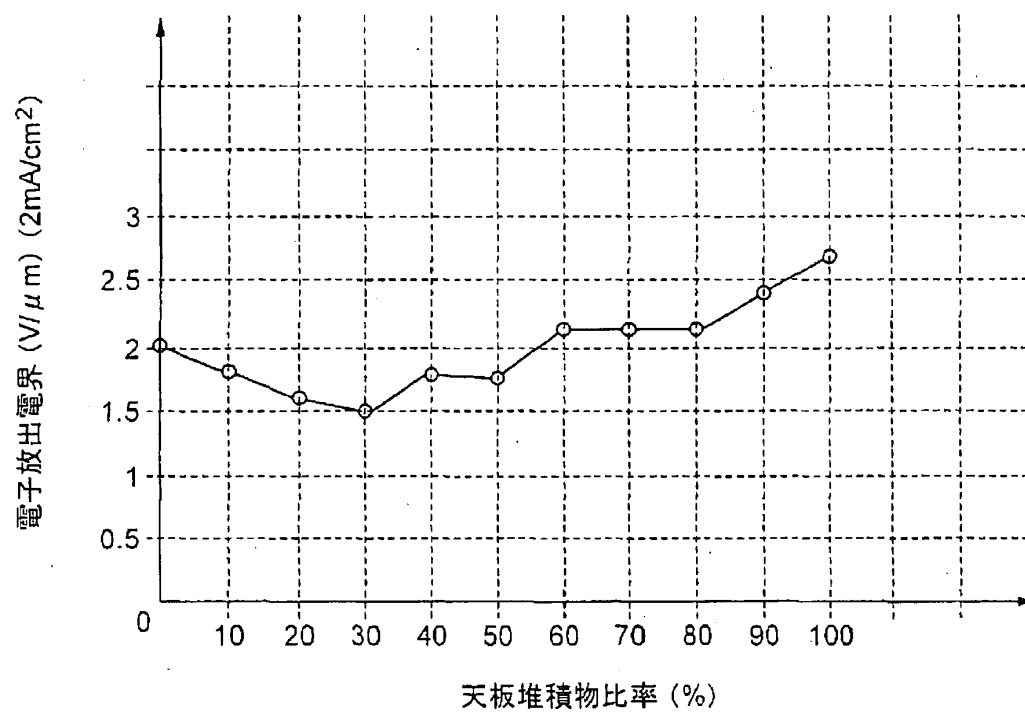
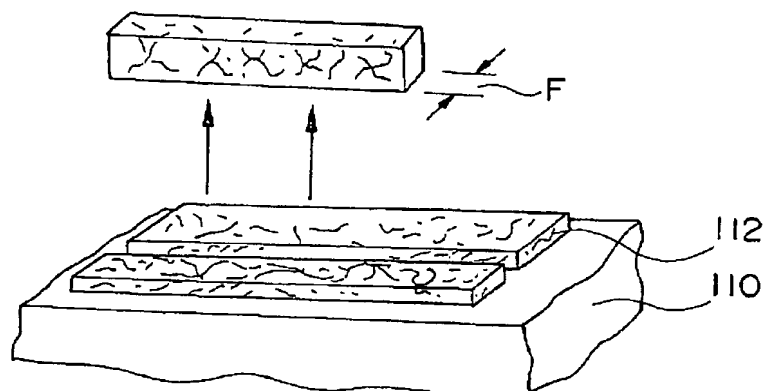


FIG. 12



12/29

FIG. 13

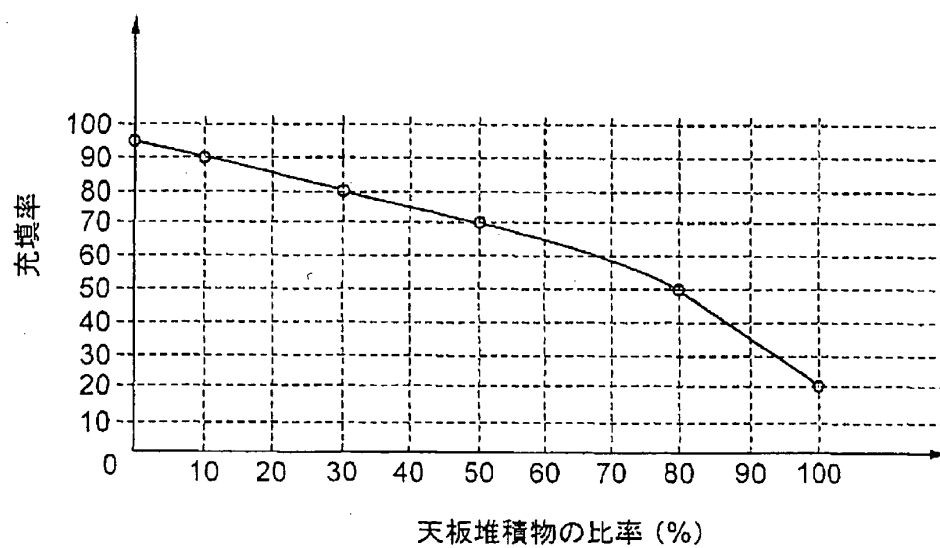


FIG. 14

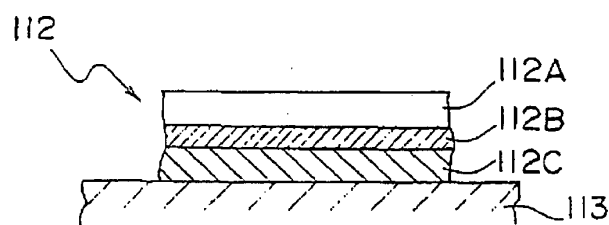


FIG. 15

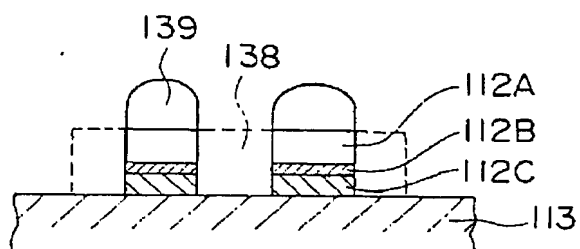


FIG. 16A

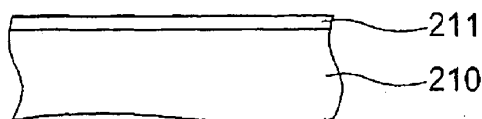


FIG. 16B

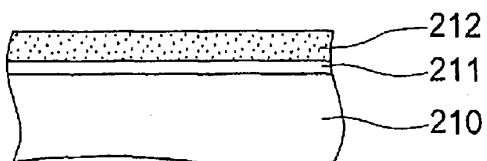


FIG. 16C

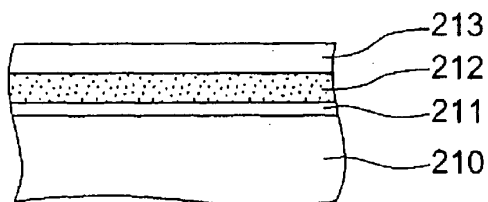


FIG. 16D

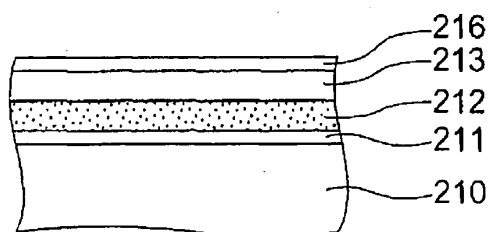
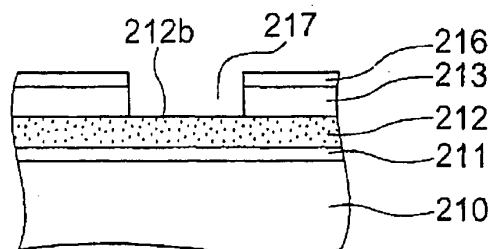


FIG. 16E



15/29

FIG. 16F

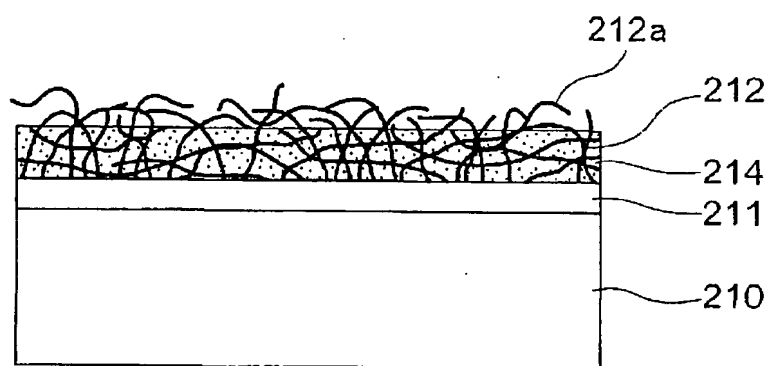


FIG. 16G

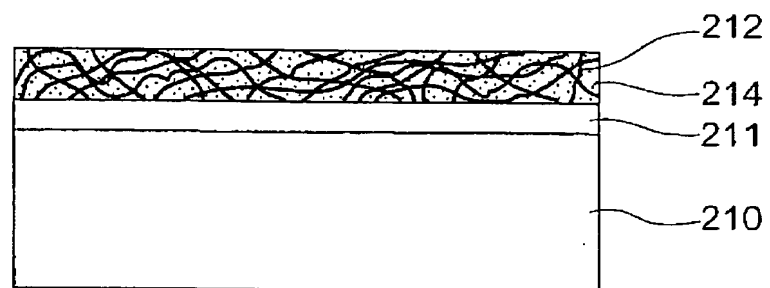




FIG. 17A

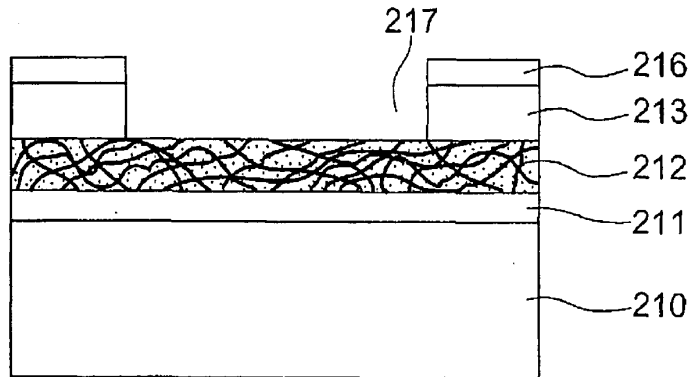


FIG. 17B

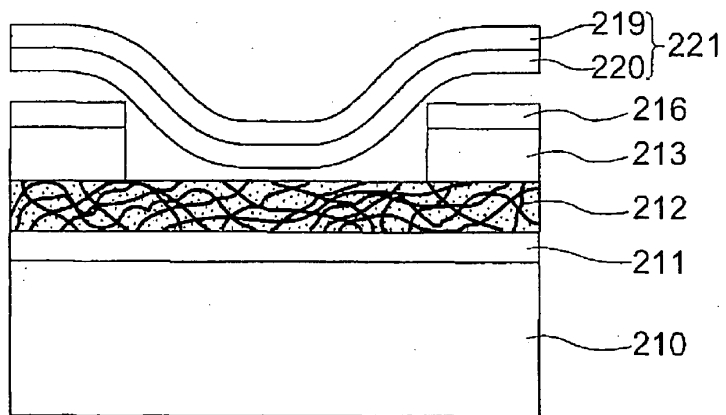
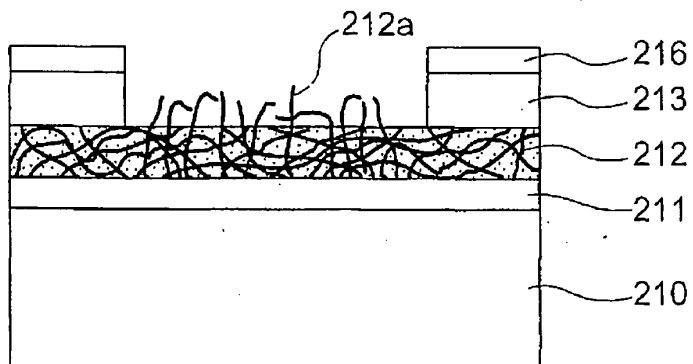


FIG. 17C



17/29

FIG. 18A

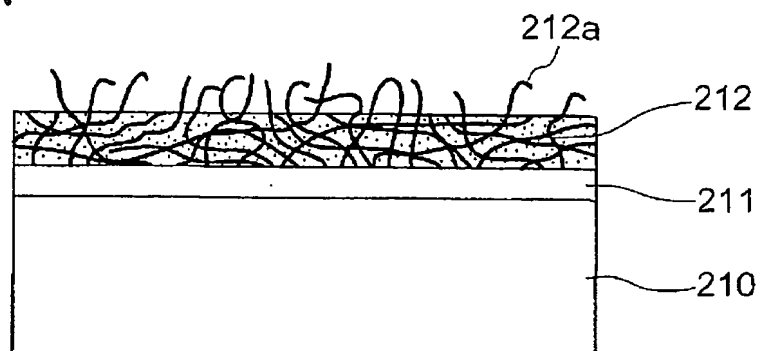


FIG. 18B

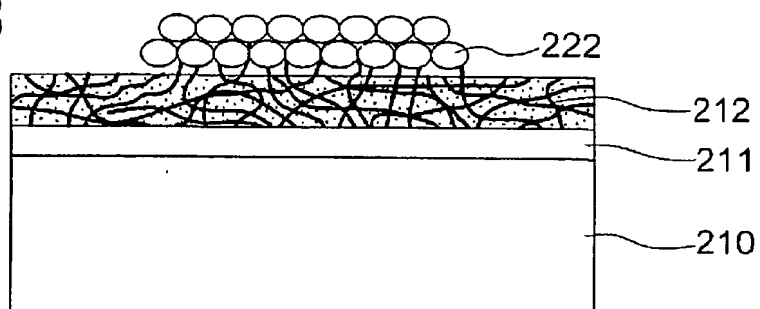


FIG. 18C

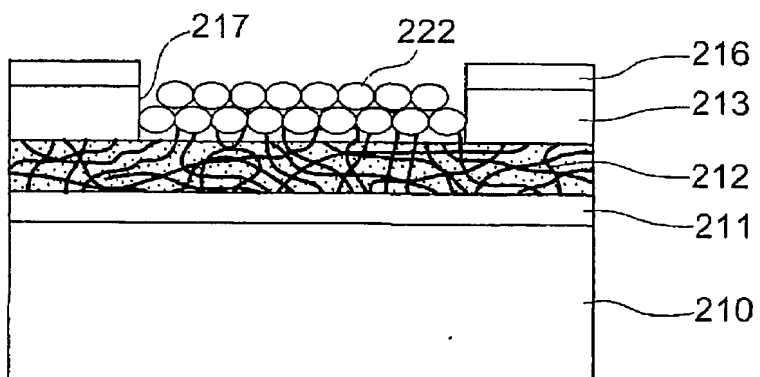
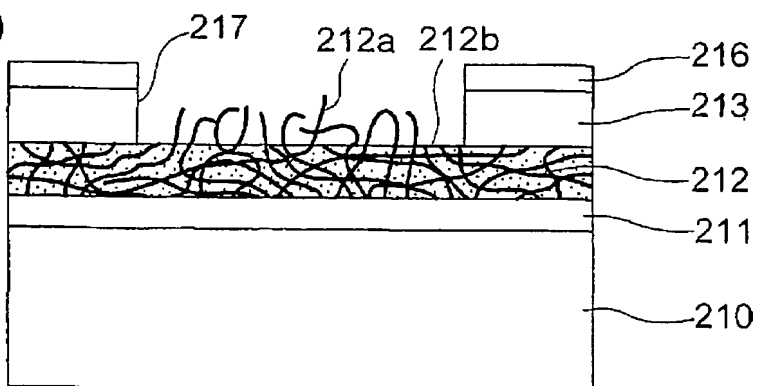


FIG. 18D



18/29

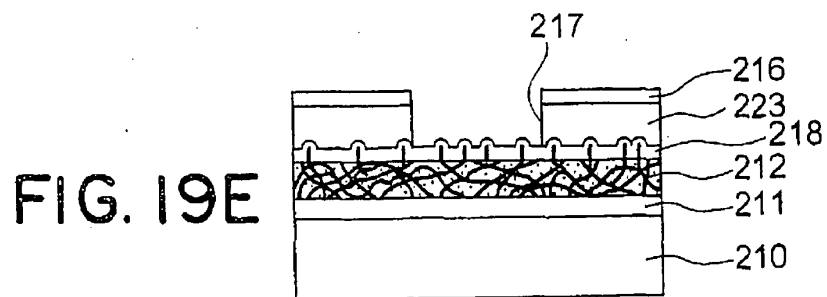
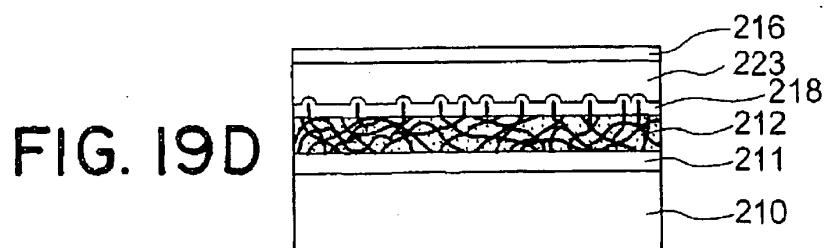
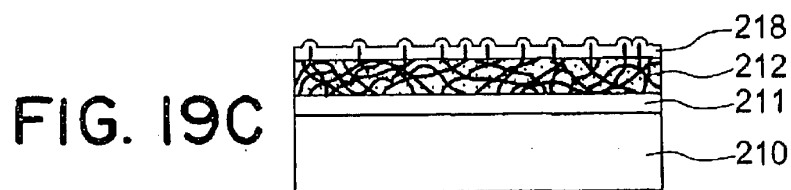
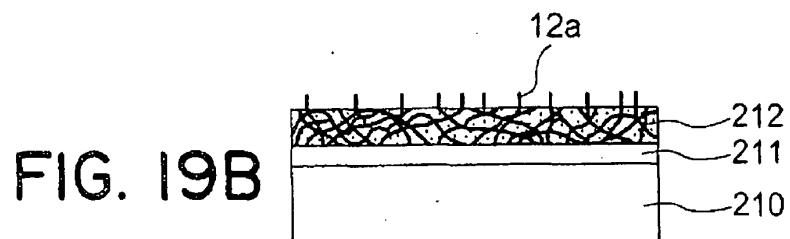
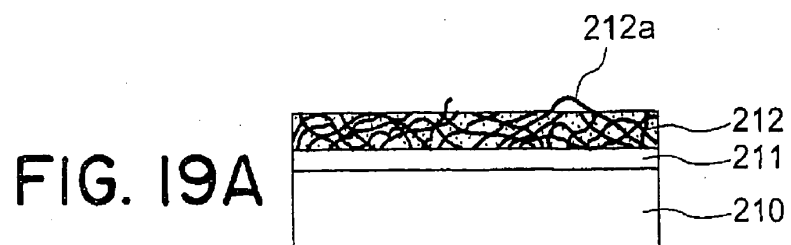


FIG. 19F

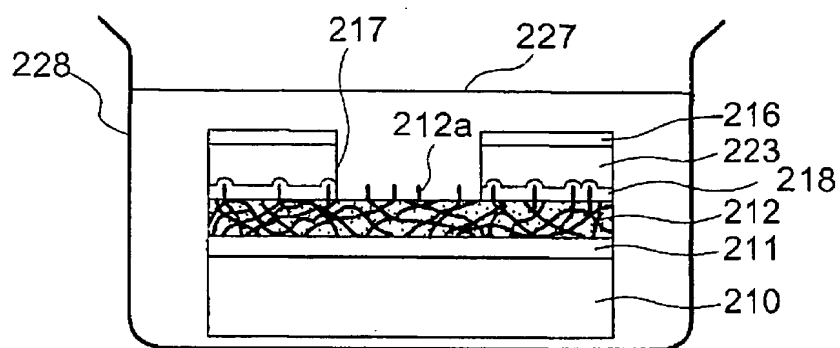


FIG. 19G

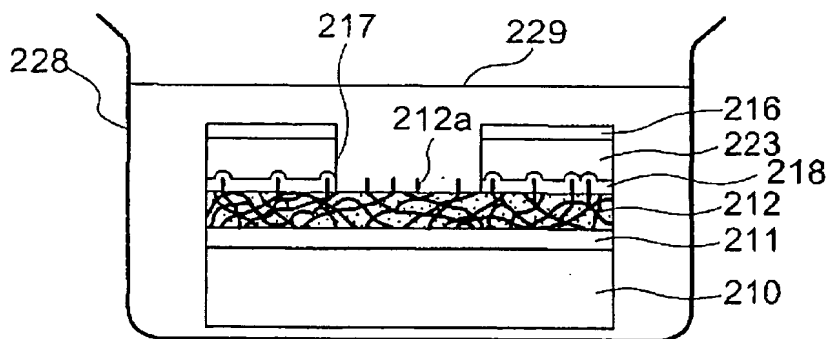
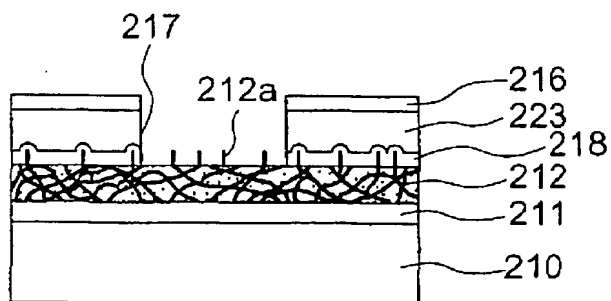


FIG. 19H



20/29

FIG. 20

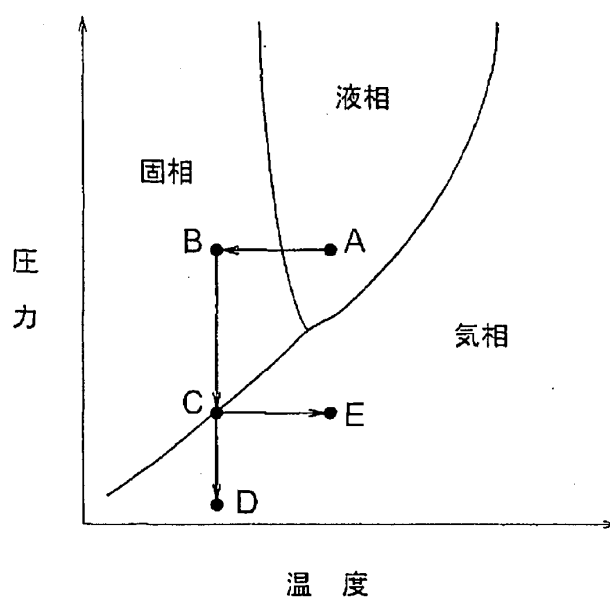


FIG. 21A

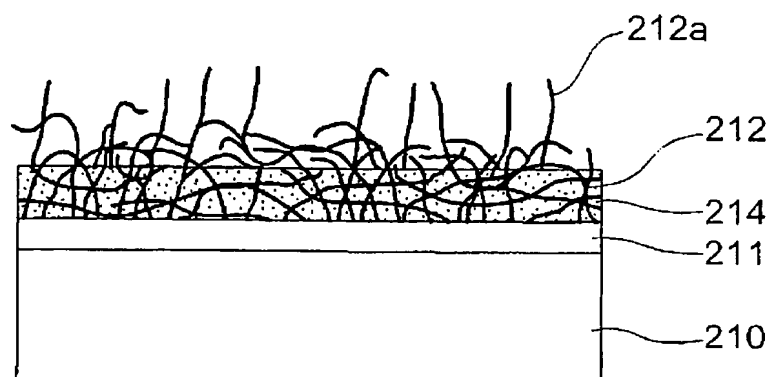


FIG. 21B

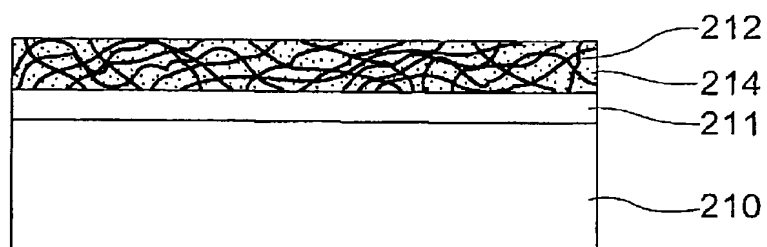
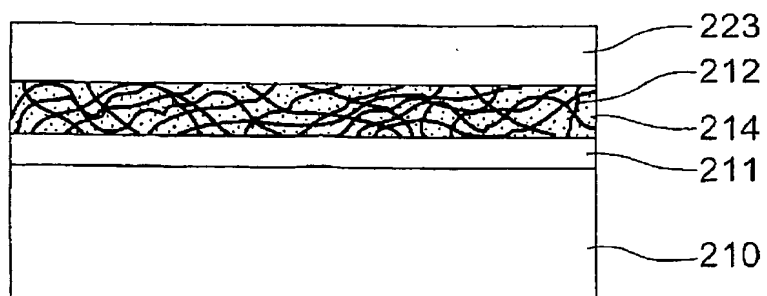


FIG. 21C



22/29

FIG. 22

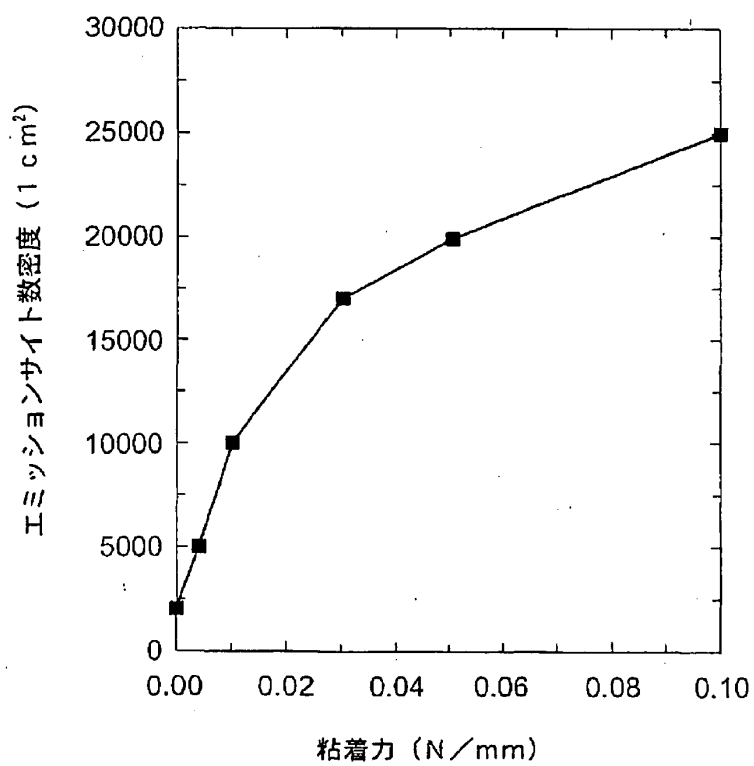


FIG. 23

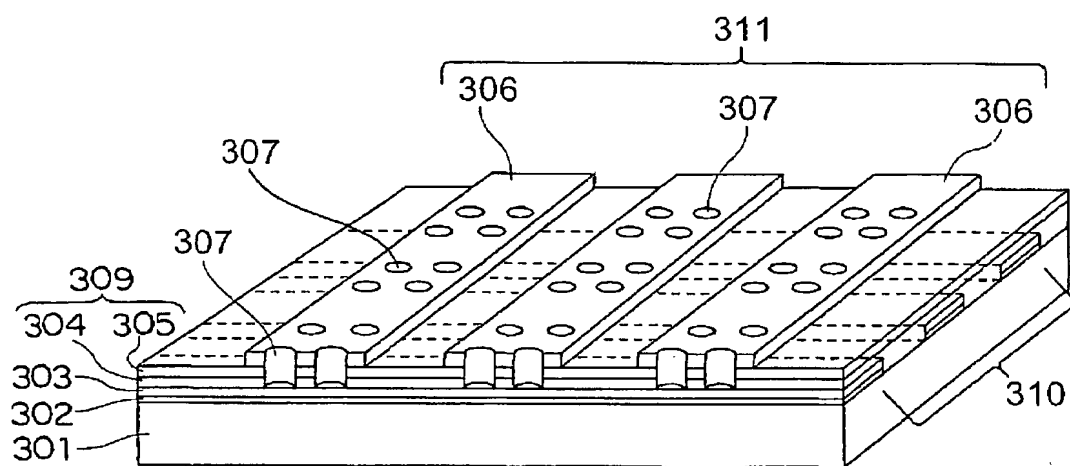




FIG. 24A

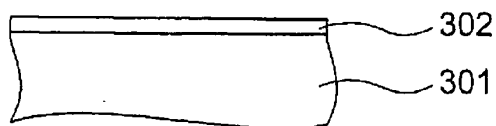


FIG. 24B

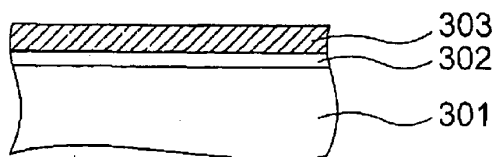


FIG. 24C

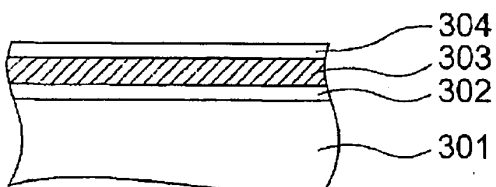


FIG. 24D

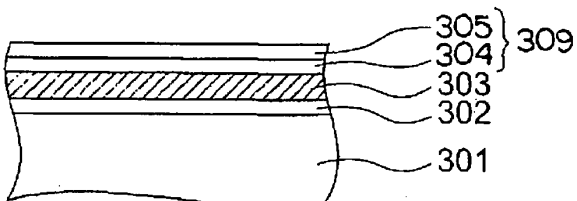


FIG. 24E

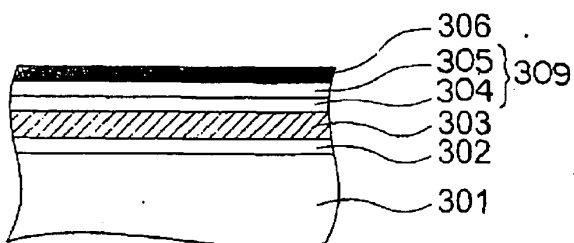


FIG. 24F

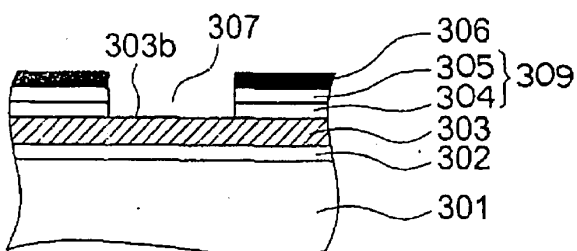


FIG. 24G

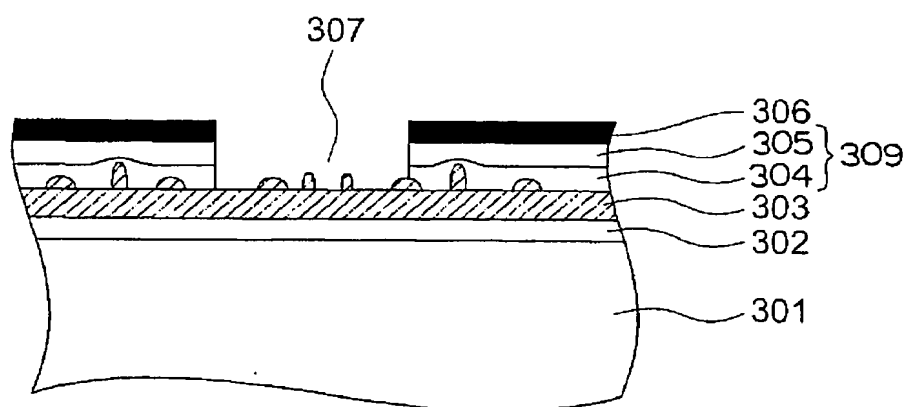


FIG. 25A

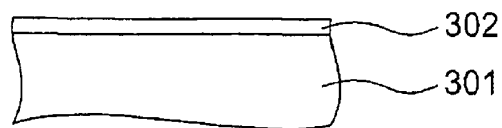


FIG. 25B



FIG. 25C

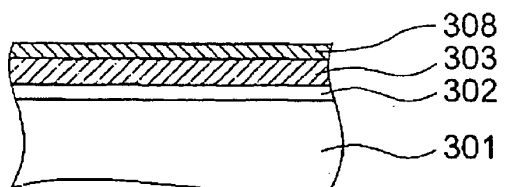


FIG. 25D

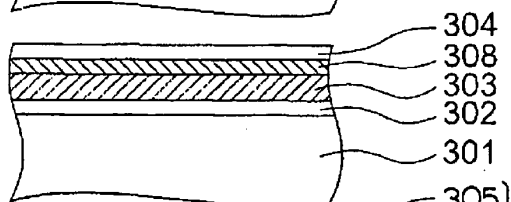


FIG. 25E

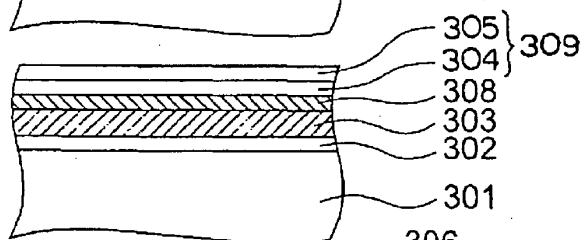


FIG. 25F

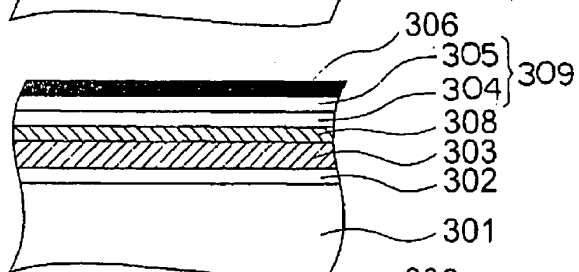
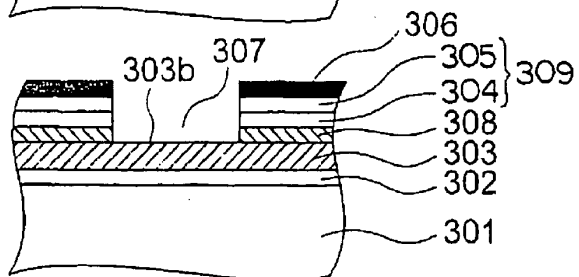


FIG. 25G



27/29

FIG. 26

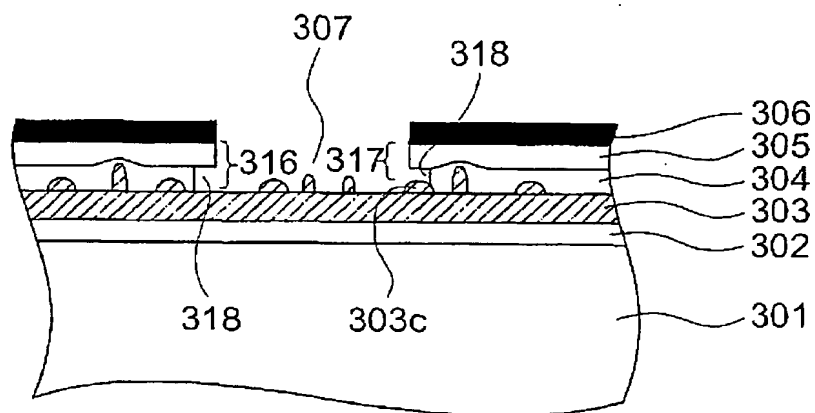
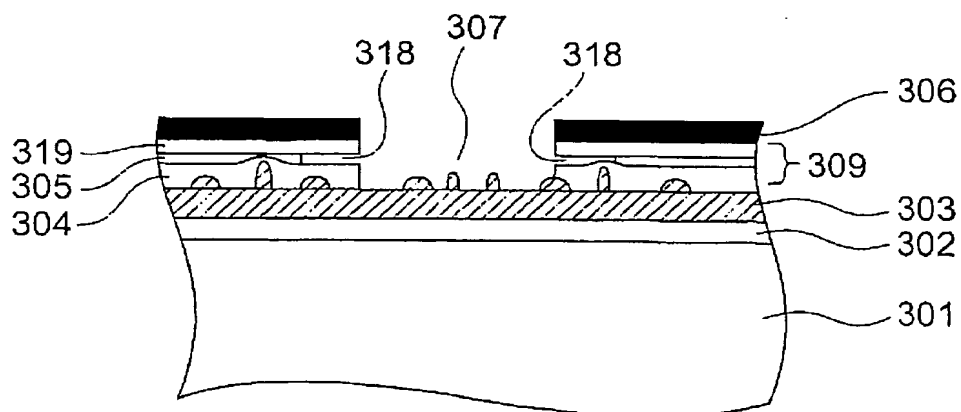


FIG. 27



28/29

FIG. 28A

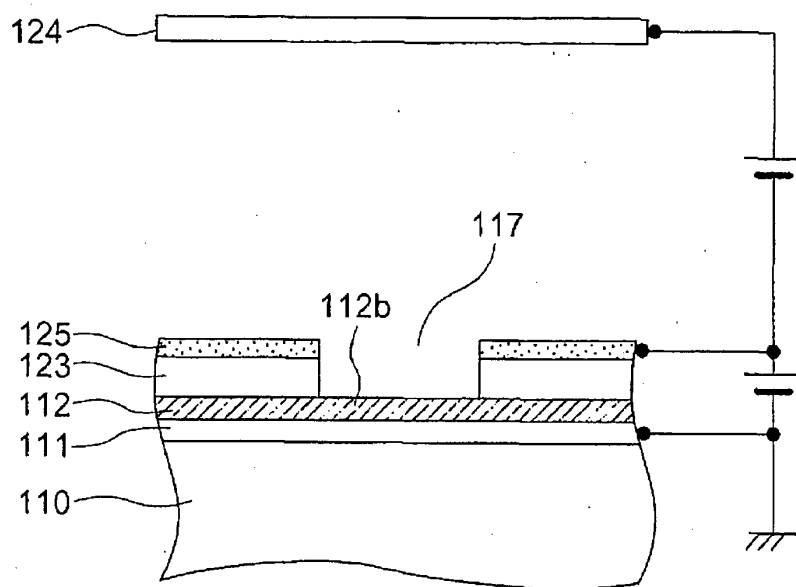


FIG. 28B

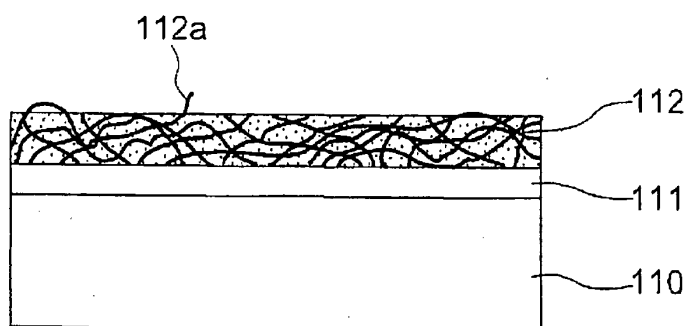


FIG. 29

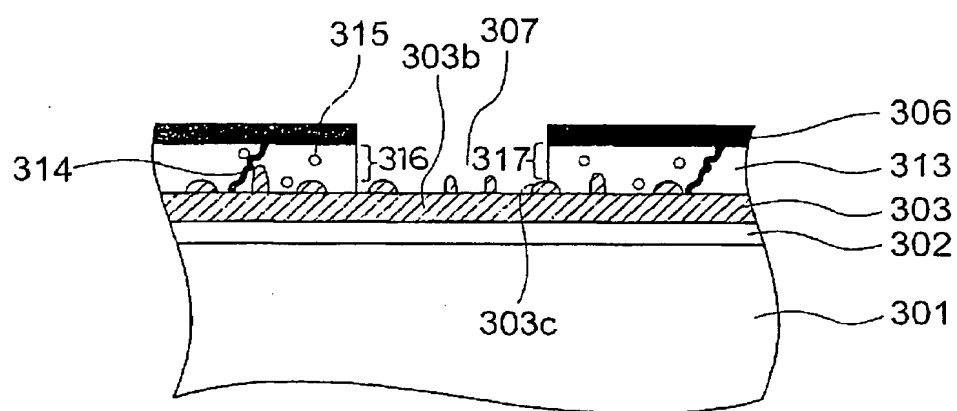
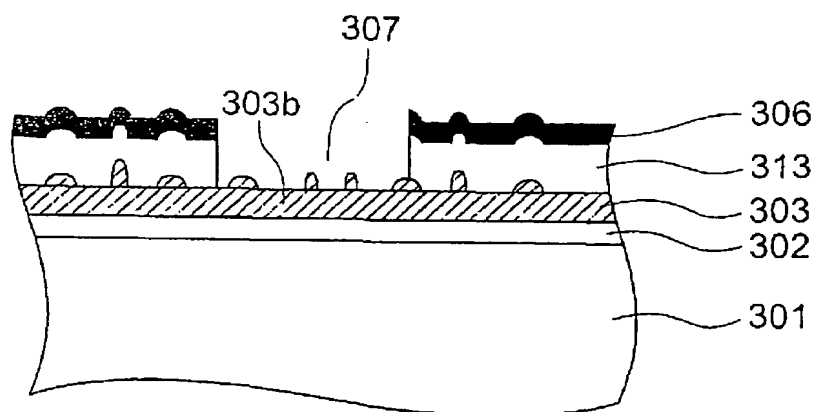


FIG. 30



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01J1/304, 9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01J1/304, 9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.          |
|-----------|--|--------------------------------|
| X         | EP 1020888 A1 (Matsushita Electronics Corporation),<br>19 July, 2000 (19.07.2000),   | 1, 3, 4, 6, 10,<br>17-21       |
| Y         | Par. Nos. [0055] to [0059]; Figs. 2, 9<br>& JP 2000-204304 A   | 5, 11, 12, 14,<br>38-40        |
| Y         | JP 2000-311578 A (Sharp Corporation),<br>07 November, 2000 (07.11.2000),<br>Par. Nos. [0058], [0038] to [0055]; Fig. 2<br>(Family: none) | 5, 11, 12, 14,<br>38-40, 42-53 |
| P, X      | JP 2001-35362 A (Futaba Corporation),<br>09 February, 2001 (09.02.2001),<br>Par. No. [0017]; Fig. 4<br>(Family: none)                    | 21, 22, 39-41                  |
| X         | JP 2000-90809 A (Toshiba Corporation),<br>31 March, 2000 (31.03.2000),<br>Par. Nos. [0032] to [0037]; Figs. 4, 5 (Family: none)          | 21, 38-40                      |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"B" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 February, 2002 (07.02.02)

Date of mailing of the international search report  
19 February, 2002 (19.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10094

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of Claims 1-20 relate to a carbon nano-tube film containing granular impurities.

The inventions of Claims 21-37, 39-41 relate to an emitter constituted of a carbon nano-film wherein carbon nano-tube on the surface are orientated upright.

The invention of Claim 38 relates to a technique of forming a film over a carbon nano-tube film where.

The invention of Claims 42-53 relates to a field-emission cold cathode wherein a gate insulation layer is constituted of a multilayer insulation layer of two or more layers.

These inventions are not linked as to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10094

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.    |
|-----------|---|--------------------------|
| X<br>A    | JP 2000-86216 A (Toshiba Corporation),<br>28 March, 2000 (28.03.2000),<br>Par. Nos. [0047] to [0054]; Figs. 7, 8 (Family: none)     | 21, 39-41<br>23          |
| Y         | JP 6-162919 A (NEC Corporation),<br>10 June, 1994 (10.06.1994),<br>Par. No. [0039]; Fig. 6 (Family: none)                           | 42-53                    |
| Y         | JP 8-264109 A (Sony Corporation),<br>11 October, 1996 (11.10.1996),<br>Par. Nos. [0081], [0118], [0131]<br>(Family: none)           | 44, 45, 49, 51           |
| P, X      | JP 2001-319560 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.),<br>16 November, 2001 (16.11.2001),<br>Par. No. [0209]; Fig. 1 (Family: none) | 1, 3, 4, 6, 10,<br>17-21 |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01J1/304, 9/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01J1/304, 9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号               |
|-----------------|--|--------------------------------|
| X               | EP 1020888 A1<br>(Matsushita Electronics Corporation)                                      | 1, 3, 4, 6, 10,<br>17-21       |
| Y               | 2000. 07. 19,<br>段落 [0055] - [0059], FIG. 2, 9<br>& JP2000-204304 A                        | 5, 11, 12, 14,<br>38-40        |
| Y               | JP 2000-311578 A (シャープ株式会社)<br>2000. 11. 07<br>段落 [0058], [0038] - [0055], 図2<br>(ファミリーなし) | 5, 11, 12, 14,<br>38-40, 42-53 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 02. 02

国際調査報告の発送日

19.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀部 修平

2G

9215

電話番号 03-3581-1101 内線 3225

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-20に記載された発明は、粒子状不純物を含むカーボンナノチューブ膜に関するものである。

請求の範囲21-37, 39-41に記載された発明は、表面のカーボンナノチューブを直立配向させたカーボンナノチューブ膜により構成されるエミッタに関するものである。

請求の範囲38に記載された発明は、横倒し配列させたカーボンナノチューブ膜上に膜を形成する技術に関するものである。

請求の範囲42-53に記載された発明は、ゲート絶縁層を2層以上の多層絶縁層により構成した電界放出型冷陰極に関するものである。

これらの各発明は、単一の一般的発明概念を形成していない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                          |
|---------------------|--|--------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号         |
| P, X                | JP 2001-35362 A (双葉電子工業株式会社)<br>2001. 02. 09<br>段落【0017】，図4 (ファミリーなし)          | 21, 22, 39-41            |
| X                   | JP 2000-90809 A (株式会社東芝)<br>2000. 03. 31<br>段落【0032】 - 【0037】，図4, 5 (ファミリーなし)  | 21, 38-40                |
| X<br>A              | JP 2000-86216 A (株式会社東芝)<br>2000. 03. 28<br>段落【0047】 - 【0054】，図7, 8 (ファミリーなし)  | 21, 39-41<br>23          |
| Y                   | JP 6-162919 A (日本電気株式会社)<br>1994. 06. 10<br>段落【0039】，図6 (ファミリーなし)              | 42-53                    |
| Y                   | JP 8-264109 A (ソニー株式会社)<br>1996. 10. 11<br>段落【0081】，【0118】，【0131】<br>(ファミリーなし) | 44, 45, 49, 51           |
| P, X                | JP 2001-319560 A (松下電器産業株式会社)<br>2001. 11. 16<br>段落【0209】，図1 (ファミリーなし)         | 1, 3, 4, 6, 10,<br>17-21 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**